



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Ena Bestulić

**UTJECAJ RAZLIČITIH TRETMANA
MACERACIJE NA KONCENTRACIJU
AROMATSKIH I FENOLNIH SPOJEVA,
BIOAKTIVNA I SENZORNA SVOJSTVA
VINA SORTE 'MALVAZIJA ISTARSKA'
(*VITIS VINIFERA L.*)**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF AGRICULTURE

Ena Bestulić

**EFFECT OF DIFFERENT MACERATION
TREATMENTS ON THE
CONCENTRATION OF AROMATIC AND
PHENOLIC COMPOUNDS, BIOACTIVE,
AND SENSORY PROPERTIES OF
MALVAZIJA ISTARSKA WINES (*VITIS
VINIFERA L.*)**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2024



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Ena Bestulić

**UTJECAJ RAZLIČITIH TRETMANA
MACERACIJE NA KONCENTRACIJU
AROMATSKIH I FENOLNIH SPOJEVA,
BIOAKTIVNA I SENZORNA SVOJSTVA
VINA SORTE 'MALVAZIJA ISTARSKA'
(*VITIS VINIFERA L.*)**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof.dr.sc. Ana Jeromel

dr.sc. Sanja Radeka

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Ena Bestulić

**EFFECT OF DIFFERENT MACERATION
TREATMENTS ON THE
CONCENTRATION OF AROMATIC AND
PHENOLIC COMPOUNDS, BIOACTIVE,
AND SENSORY PROPERTIES OF
MALVAZIJA ISTARSKA WINES (*VITIS
VINIFERA L.*)**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Prof. Ana Jeromel, PhD

Sanja Radeka, PhD

Zagreb, 2024

Bibliografski podaci:

- Znanstveno područje: Biotehničko područje
- Znanstveno polje: Poljoprivreda
- Znanstvena grana: Vinogradarstvo i vinarstvo
- Institucija: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za vinogradarstvo i vinarstvo
- Voditelji doktorskog rada: prof.dr.sc. Ana Jeromel i dr.sc. Sanja Radeka
- Broj stranica: 148
- Broj slika: 2
- Broj tablica: 16
- Broj grafikona: 15
- Broj priloga: 2
- Broj literaturnih referenci: 269
- Datum obrane doktorskog rada:
- Sastav povjerenstva za obranu doktorskog rada:
 - 1.
 - 2.
 - 3.

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Ulica Hrvatske bratske zajednice 4 p.p. 550, 10000 Zagreb,

Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog Fakulteta, Svetosimunska cesta 25, 10000 Zagreb.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Agronomskog Fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 06. prosinca 2022., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 18. travnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, **Ena Bestulić**, izjavljujem da sam samostalno izradila doktorski rad pod naslovom:

UTJECAJ RAZLIČITIH TRETMANA MACERACIJE NA KONCENTRACIJU AROMATSKIH I FENOLNIH SPOJEVA, BIOAKTIVNA I SENZORNA SVOJSTVA VINA SORTE 'MALVAZIJA ISTARSKA' (VITIS VINIFERA L.)

Svojim postupkom jamčim:

- da sam jedina autorica ovog doktorskog rada,
- da je doktorski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristila drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni,
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (čl. 19).

Zagreb, ____ 2024. godine

Potpis doktorandice

Ocjena doktorskog rada

Ovu disertaciju je ocijenilo povjerenstvo u sastavu:

1. izv.prof.dr.sc. Ana-Marija Jagatić Korenika

izvanredni profesor Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

2. prof.dr.sc. Marko Karoglan

redoviti profesor Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

3. dr.sc. Marijan Bubola

viši znanstveni suradnik Instituta za poljoprivredu i turizam, Poreč

Disertacija je obranjena na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, XX.XX.XXXX.

godine pred povjerenstvom u sastavu:

Informacije o mentoricama:

prof.dr.sc. Ana Jeromel

Prof.dr.sc. Ana Jeromel zaposlena je na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu na Zavodu za vinogradarstvo i vinarstvo. Diplomirala je 1996. godine pod mentorstvom doc.dr.sc. Jasmine Marić, na Zavodu za vinogradarstvo i vinarstvo, gdje od 1998. godine počinje i raditi u svojstvu mlađeg asistenta. Odmah upisuje i poslijediplomski studij na istom Fakultetu, smjer Bilinogojstvo. Magistarski rad naslova "Utjecaj nekih autohtonih sojeva *Saccharomyces cerevisiae* na kakvoću vina Traminac" obranila je 2001., pod mentorstvom prof.dr.sc. Stanke Herjavec. Doktorsku disertaciju pod naslovom "Utjecaj različitih metoda otkiseljavanja na kakvoću vina Kraljevina crvena" obranila je 2005. na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof.dr.sc. Stanke Herjavec. U zvanje docenta izabrana je 2007. godine, a zvanje redovite profesorice u trajnom zvanju 2022. godine. Od trenutka svog zapošljavanja aktivno sudjeluje u izvođenju nastave, kao nositelj modula "Vinarstvo" i „Predikatna, pjenušava i specijalna vina“ (do 2020. godine) na preddiplomskom studiju, smjer Hortikultura te modula „Kemija mošta i vina“, „Tehnologija vina“ i „Senzorno ocjenjivanje vina“ (do 2022. godine) na diplomskom studiju, a u sklopu poslijediplomskog doktorskog studija, „Odabrana poglavlja iz enokemije“. Od 2014. godine voditeljica je Laboratorija za grožđe, mošt i vino Zavoda za vinogradarstvo i vinarstvo. Od trenutka zapošljavanja aktivno sudjeluje u znanstveno-istraživačkom radu te popularizaciji struke pri čemu je bila suradnik na VIP projektima, projektima Hrvatske Zaklade za znanost, Europskog razvojnog fonda, Europskog fonda za regionalni razvoj te voditelj znanstvenog projekta Ministarstva znanosti i obrazovanja. Uz to sudjelovala je kao voditelj ili suradnik u provedbi velikog broja stručnih projekata kojima se postiže transfer znanja i tehnologije. Pod njezinim mentorstvom obranjeno je 9 doktorskih radova te veliki broj završnih i diplomskih radova. Do danas je kao glavni autor ili ko-autor objavila više od 60 znanstvenih radova, od kojih je 35 zastupljeno u *Current Contents* i *Science Citation Index Expanded* bazama. Rezultate istraživanja je predstavila na velikom broju međunarodnih konferencija. Citirana je 758 puta uz *h*-indeks 15. Od 2006. do 2022. godine bila je član Povjerenstva za organoleptičko ocjenjivanje vina i drugih proizvoda od grožđa i vina, a od 2012. do 2018. godine član Stručne skupine za mikrobiologiju vina pri Organization International du Vigne et Vin (OIV). Uz to od 2012. godine je ocjenitelj, ekspert u Registru ocjenitelja i eksperata HAA za akreditacijsku shemu Ispitni laboratoriji prema normi HRN EN ISO/IEC 17025. Dobitnica je Nagrade za posebno vrijedan doprinos u istraživačkoj i nastavnoj djelatnosti Agronomskog fakulteta – godišnje nagrade za asistente – 2004. godine.

dr.sc. Sanja Radeka

Dr.sc. Sanja Radeka zaposlena je na Institutu za poljoprivredu i turizam u Poreču u svojstvu znanstvene savjetnice. Diplomirala je i magistrirala na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a na istom fakultetu je 2005. godine obranila doktorski rad i stekla akademski stupanj doktorice znanosti u području biotehničkih znanosti, polju poljoprivrede. Na Institutu je zaposlena od 1995. godine te je od 1999.-2005. obnašala funkciju Voditeljice vinarskog podruma, od 2007.-2011. funkciju Zamjenice predsjednika Upravnog vijeća Instituta, 2007.-2012. funkciju Predstojnice Zavoda za poljoprivredu i prehranu, 2003.-2012., funkciju Voditeljice Vinarskog laboratorija te 2012.-2022. funkciju Zamjenice voditelja Vinarskog laboratorija. Od 2008. do danas Predsjednica je Povjerenstva za organoleptičko (senzorno) ispitivanje vina i jakih alkoholnih pića akreditiranog u skladu s normom HRN EN ISO/IEC 17025, sastavljenog od certificiranih senzornih ocjenjivača vina ovlaštenih od strane Ministarstva poljoprivrede, a od 2022. je Voditeljica Vinarskog laboratorija Instituta za poljoprivredu i turizam. Područje njezinog znanstvenog interesa su kemijska i senzorna analiza vina te istraživanje utjecaja inovativnih vinifikacijskih tehnologija na bioaktivna i nutritivna svojstva vina i nusproizvoda vinifikacije.

Do danas je kao glavni autor ili ko-autor objavila više od 40 znanstvenih radova, od kojih je 26 zastupljeno u *Current Contents* i *Science Citation Index Expanded* bazama. Rezultate je predstavila na dvadeset međunarodnih konferenciјa. Citirana je 285 puta uz *h*-indeks 11. Sudjelovala je u sedam nacionalnih i tri međunarodna znanstvena projekta. Bila je voditeljica tri projekta; projekt MZOS bilateralna suradnja Hrvatske i Slovenije „*Karakterizacija sorti 'Teran' i 'Refošk' na osnovu ampelografskih, genetičkih i enoloških svojstava*“, projekt Europskog fonda za regionalni razvoj IPA Slovenija - Hrvatska „*Putevima Malvazije istarske - Malvasia Touristra*“, te projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) „*Utjecaj različitih vinifikacijskih tehnologija na kvalitativna svojstva vina od autohtonih hrvatskih sorti: uloga vina u ljudskoj prehrani - VINUM SANUM*“. Trenutačno je voditeljica HZZZ projekta „*Inovativni vinifikacijski postupci u funkciji povećanja biološkog i nutritivnog potencijala vina i nusproizvoda vinifikacije autohtonih i introduciranih sorti vinove loze - VinNutriVit*“.

Dr.sc. Sanja Radeka od 2002. godine sudjeluje u izvođenju nastave u okviru Stručnog studija vinarstva Specijalističkog diplomskog stručni studija vinarstva i Stručnog studija mediteranske poljoprivrede Poljoprivrednog odjela Veleučilišta u Rijeci te je bila mentorica nekoliko završnih i diplomskih radova. Pod mentorstvom dr.sc. Radeke, u siječnju 2023. godine uspješno je obranjen doktorski rad na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u sklopu HRZZ projekta, a trenutačno je voditeljica i mentorica na dva projekta Hrvatske zaklade za znanost: *Razvoj karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti*.

Istraživanje je provedeno u okviru istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost HRZZ IP- 2018-01-5049 „Utjecaj različitih vinifikacijskih tehnologija na kvalitativna svojstva vina od autohtonih hrvatskih sorti: uloga vina u ljudskoj prehrani – VINUM SANUM“ i HRZZ projekta „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ (DOK-2020-01-1901), finansijskom potporom Hrvatske zaklade za znanost i Instituta za poljoprivredu i turizam.

ZAHVALA

SAŽETAK

Proizvodnja bijelih vina uglavnom se odvija standardnom tehnologijom prerade grožđa koja ne obuhvaća maceraciju masulja, a tako proizvedena bijela vina prepoznatljivih su senzornih svojstava. Nedostatak ovakvog načina proizvodnje očituje se manjkom biološki aktivnih spojeva vina, kao i ostalih spojeva uglavnom sadržanih u čvrstim dijelovima bobice grožđa. Umjerena konzumacija vina bogatih biološki aktivnim spojevima potencijalno može povoljno utjecati na zdravlje potrošača. Primjenom maceracije masulja u proizvodnji bijelih vina moguće je utjecati na sastav i koncentraciju spojeva koji određuju konačnu kvalitetu vina i njegov bioaktivni potencijal. Glavni cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj primjene pretfermentacijske maceracije, fermentacijskih i produljenih poslijefermentacijskih maceracija masulja autohtone hrvatske sorte 'Malvazija istarska' (*Vitis vinifera L.*) na osnovni fizikalno-kemijski sastav, koncentraciju aromatskih i fenolnih spojeva, vitamina, makroelemenata i mikroelemenata, antioksidacijski potencijal te senzorna svojstva proizvedenih vina. Istraživanje je obuhvaćalo sljedeće tretmane: brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman, K), dvodnevna pretfermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C (C8), sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C (M7), 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C (M14), 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C (M21) te 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C (M42). Osnovni fizikalno-kemijski sastav vina određen je standardnim metodama prema Međunarodnoj organizaciji za vinovu lozu i vino (OIV). Pojedinačni fenolni spojevi analizirani su primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) dok je koncentracija ukupnih fenola određena UV-Vis spektrofotometrom. Primjenom UV-Vis spektrofotometrije analizirana je i antioksidacijska aktivnost vina metodama FRAP i ORAC. Tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti određene su koncentracije vitamina C te vitamina B skupine dok je za analizu mikroelemenata i makroelemenata korištena multielementarna metoda određivanja elemenata (ICP-OES). Ekstrakcija hlapljivih spojeva arome vina provedena je tehnikom mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME), a identifikacija i kvantifikacija spojeva provedena je pomoću vezanog sustava plinski kromatograf – spektrometar masa (GC-MS). Vina su senzorno ocijenjena metodom kvantitativne deskriptivne senzorne analize i O.I.V. metodom 100 bodova. Dobiveni rezultati razjasnili su utjecaj pretfermentacijske, fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije na kemijski sastav te bioaktivna i senzorna svojstva vina sorte 'Malvazija istarska'. Više koncentracije fenolnih spojeva, mikro- i makroelemenata te vitamina B skupine utjecale su na porast antioksidacijske aktivnosti vina, a samim time i na njegova bioaktivna svojstva u tretmanima fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije. S obzirom na proporcionalan porast navedenih spojeva s duljinom trajanja maceracije, najviše se istaknuo tretman produljene poslijefermentacijske maceracije u trajanju od 42 dana. Suprotno, niže koncentracije fenolnih spojeva u tretmanu pretfermentacijske maceracije rezultirale su slabijom antioksidacijskom aktivnosti vina ali i manje izraženim osjetima gorčine i astringencije od ostalih tretmana maceracije, dok su za izraženiju voćnost pretfermentacijskog tretmana zaslužne više koncentracije etilnih estera. Primjena postupka maceracije tijekom i/ili nakon završene fermentacije, također je pozitivno utjecala na senzorni profil vina kojim su dominirali mirisi suhog/prosušenog i orašastog voća, bilja i začinskog bilja te dojam punog tijela i *aftertaste-a*. Neovisno o duljini maceracije, sva vina zadržala su karakteristike sorte te ostavila snažniji ukupni dojam od vina kontrolnog tretmana. Dobiveni rezultati omogućili su identifikaciju spojeva odgovornih za promjene u bioaktivnim i senzornim svojstvima vina te su pružili uvid u dinamiku njihovog oslobođanja i međusobne interakcije. Značaj dobivenih rezultata proizlazi iz mogućnosti odabira odgovarajuće tehnologije s ciljem proizvodnje visokokvalitetnih vina specifičnih bioaktivnih i senzornih svojstava, uz maksimalno iskorištavanje potencijala sorte 'Malvazija istarska'.

Ključne riječi: maceracija masulja, bioaktivni spojevi vina, antioksidacijska aktivnost, aromatski profil, senzorna svojstva, 'Malvazija istarska'

EXTENDED SUMMARY

Effect of different maceration treatments on the concentration of aromatic and phenolic compounds, bioactive, and sensory properties of Malvazija istarska wines (*Vitis Vinifera L.*)

White wine production is mainly carried out by standard grape processing technology, without the mash maceration process. White wines produced using such technology exhibit recognisable sensory characteristics and are acceptable among consumers. However, the drawback of this production approach manifests in a deficiency of wine bioactive compounds, and other compounds predominantly located in the solid parts of the grape berry. The maceration process plays a crucial role in shaping the character of white wines, contributing positively to their biochemical composition and distinctive sensory properties. While maceration is more commonly associated with red winemaking, it has found a valuable place in the production of certain white wines. During maceration, the grape solids are in contact with the juice, allowing the extraction of aromatic compounds, nutrients, and bioactive compounds such as phenolic compounds, vitamins and minerals. This extended contact not only enhances the wine's antioxidant potential but also imparts a depth of flavour and a nuanced aromatic profile. Maceration can bring forth floral, fruity, but also herbal notes that contribute to the overall complexity of the wine. As a result, white wines that undergo maceration exhibit a unique combination of bioactive compounds and sensory characteristics, offering consumers a more enriched product. In addition, moderate consumption of wines rich in bioactive compounds potentially has a favourable effect on consumer health. Therefore, the main goal of this research was to determine the influence of pre-fermentative, fermentative, and prolonged post-fermentative mash macerations of autochthonous Croatian variety Malvazija istarska (*Vitis vinifera L.*) on the basic physicochemical composition, aromatic and phenolic compounds concentration, vitamins, microelements and macroelements, antioxidant activity and sensory properties of the produced wines. The experiment was performed during vintages 2019 and 2020, using a white grape variety Malvazija istarska (*Vitis Vinifera L.*), the second most widespread autochthonous variety in Croatia. Six different vinification treatments were carried out: fast grape processing without skin maceration (control treatment, K), two-day pre-fermentation skin maceration at 8 °C (CARIO), seven-day skin maceration at 16 °C (M7), 14-day skin maceration at 16 °C (M14), 21-day prolonged post-fermentation skin maceration at 16 °C (M21), and 42-day prolonged post-fermentation skin maceration at 16 °C (M42). The basic physicochemical composition of the wines was determined by standard methods according to the International Organization of Vine and Wine (OIV). Individual phenolic compounds were analysed using high-performance liquid chromatography (HPLC), while the concentration of total phenols was determined using a UV-Vis spectrophotometer. The antioxidant activity of the wines was assessed spectrophotometrically using the FRAP and ORAC methods. Concentrations of vitamin C and B-group vitamins were determined by HPLC, and a multi-element method using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was employed for the analysis of microelements and macroelements. The extraction of volatile aroma compounds in the wines was conducted using a solid-phase microextraction (SPME) technique, and compound identification and quantification were performed using a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) system. The wines were subjected to sensory evaluation using quantitative descriptive sensory analysis (QDA) and the O.I.V. 100-point evaluation method. Statistic data elaboration was performed using a one-way analysis of variance (ANOVA) and Fischer's least significant difference test (LSD) to compare the mean values ($n = 3$) at the level of significance $p < 0,05$. Multivariate data analysis was performed by principal component analysis (PCA) to obtain an overview of the natural data grouping and Pearson's correlation was used to investigate the relationship between certain variables. The results indicate that the application of maceration in the production of Malvazija Istarska wines resulted in

significant changes in the physicochemical composition of the wine, concentration of aromatic and phenolic compounds, vitamins, as well as micro- and macroelements compared to the control treatment, without maceration. The maceration process significantly influenced the increase in total phenol concentration and the majority of individual phenolic compounds compared to the control treatment, where prolonged post-fermentation maceration for 42 days (M42) stood out the most, especially regarding hydroxybenzoic acid and flavan-3-ol concentrations. Regardless of the maceration duration, a positive effect was noted on the increase in micro- and macroelements in wines compared to the control treatment. B-group vitamin content increased as the maceration duration progressed, and the highest concentrations of total B vitamins were achieved in the M42 treatment. It was also observed that the antioxidant activity of the wines, due to higher concentrations of bioactive compounds, increased proportionally with maceration duration, with the M42 treatment being particularly prominent. Maceration also influenced the volatile aroma compounds by increasing monoterpenes, alcohols, and certain esters, especially in those treatments where prolonged post-fermentation maceration was applied (M21 and M42). In one experimental year, an increase in total C₁₃-norisoprenoids was observed in all maceration treatments. However, maceration also led to a decrease in fatty acids, ethyl and acetate esters. Except for fruity and floral characteristics, which were also noted in the control treatment, sensory characteristics of wines produced with maceration were best described by the scents of dried and nutty fruits, as well as herbal and spicy aromas. Such aromas were most prominent in the fermentation and prolonged post-fermentation maceration treatments (M14, M21, and M42). Maceration led to a stronger perception of bitterness and astringency in wines but did not negatively impact the impression of tannin quality and presence in these wines. Maceration during fermentation and prolonged post-fermentation maceration also stood out in terms of the intensity and quality of aftertaste, as well as wine body/fullness perception. Wines produced by the two-day pre-fermentation maceration treatment at 8°C (CRI0) displayed less pronounced bitterness and astringency but a more accentuated floral character. This pre-fermentation procedure also influenced a lesser reduction in concentrations of fatty acids, as well as ethyl and acetate esters due to maceration compared to the other maceration treatments, in comparison to the control treatment where the highest concentrations of these compound groups were recorded. Regardless of the differences in individual taste and aroma properties, wines produced from maceration treatments generally retained the varietal characteristics and were sensory rated higher than wines from the control treatment, where maceration was not performed. The results facilitated the identification of compounds most responsible for changes in the bioactive and sensory properties of wines, providing insight into the dynamics of their release and their interactions depending on the applied maceration procedure. The significance of the obtained results lies in the selection of appropriate technology to produce high-quality wines with specific bioactive and sensory properties, while maximizing the potential of Malvazija istarska variety.

Keywords: mash maceration, bioactive compounds, antioxidation activity, aromatic profile, sensory properties, Malvazija istarska

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
1.1.	Hipoteze i cilj istraživanja.....	3
2.	PREGLED RELEVANTNE LITERATURE.....	4
2.1.	Primjena maceracije masulja u proizvodnji bijelih vina	4
2.2.	Bioaktivni spojevi vina i njihova uloga u ljudskom zdravlju	6
2.2.1.	Fenolni spojevi.....	8
2.2.2.	Vitamini.....	11
2.2.3.	Makroelementi i mikroelementi	13
2.3.	Hlapljivi spojevi arome vina.....	14
2.4.	Senzorna svojstva vina	18
3.	MATERIJAL I METODE RADA.....	20
3.1.	Sorta 'Malvazija istarska' (<i>Vitis vinifera L.</i>)	20
3.2.	Postavljanje pokusa i proizvodnja vina.....	21
3.3.	Analiza osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina	24
3.4.	Analiza fenolnih spojeva	24
3.4.1.	Hidroksicimetne i hidroksibenzojeve kiseline	25
3.4.2.	Flavan-3-oli.....	25
3.4.3.	Stilbeni.....	26
3.5.	Analiza ukupnih fenola.....	26
3.6.	Određivanje antioksidacijske aktivnosti vina	26
3.6.1.	FRAP metoda	26
3.6.2.	ORAC metoda	27
3.7.	Analiza vitamina	27
3.8.	Analiza makroelemenata i mikroelemenata.....	28
3.9.	Analiza hlapljivih spojeva arome vina.....	28
3.10.	Senzorna analiza vina	30
3.11.	Statistička obrada podataka	30
4.	REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	32
4.1.	Osnovni fizikalno-kemijski sastav vina	32
4.2.	Fenolni spojevi.....	35
4.3.	Ukupni fenoli.....	41
4.4.	Antioksidacijska aktivnost vina.....	43

4.5.	Makroelementi i mikroelementi	45
4.6.	Vitamini.....	49
4.7.	Hlapljivi spojevi arome vina.....	52
4.8.	Senzorna svojstva vina	64
4.8.1.	O.I.V. metoda 100 bodova	64
4.8.2.	Kvantitativna deskriptiva senzorna analiza	65
4.9.	Multivarijatna analiza podataka: metoda analize glavnih sastavnica (PCA) za razlikovanje vina različitih tretmana na osnovi sastava fenolnih, bioaktivnih i hlapljivih aromatskih spojeva vina	82
4.9.1.	Razdvajanje vina različitih tretmana maceracije na osnovi sastava fenolnih spojeva.....	82
4.9.2.	Razdvajanje vina različitih tretmana maceracije na osnovi sastava bioaktivnih spojeva	85
4.9.3.	Razdvajanje vina različitih tretmana maceracije na osnovi sastava hlapljivih spojeva arome.....	88
5.	RASPRAVA	91
5.1.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na osnovni fizikalno-kemijski sastav vina.91	
5.2.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju pojedinačnih fenolnih spojeva u vinima 'Malvazije istarske'	93
5.3.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju ukupnih fenola	98
5.4.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na antioksidacijsku aktivnost vina 'Malvazija istarska'	99
5.5.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju makroelemenata i mikroelemenata u vinima 'Malvazije istarske'	100
5.6.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju vitamina u vinima 'Malvazije istarske'	102
5.7.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju hlapljivih spojeva arome vina 'Malvazija istarska'	104
5.8.	Utjecaj različitih tretmana maceracije na senzorna svojstva vina 'Malvazija istarska'	111
6.	ZAKLJUČCI	119
7.	POPIS LITERATURE.....	121
8.	ŽIVOTOPIS	141
9.	PRILOZI	145

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednosti osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Tablica 2. Vrijednosti osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Tablica 3. Koncentracije fenolnih spojeva (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Tablica 4. Koncentracije fenolnih spojeva (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Tablica 5. Koeficijenti korelacija (r) ukupnih fenola i skupina fenolnih spojeva u vinima sorte 'Malvazija istarska' berbe 2019. i 2020.

Tablica 6. Koeficijenti korelacija (r) ukupnih fenola i skupina fenolnih spojeva te antioksidacijske aktivnosti (AA) prema metodama FRAP i ORAC u vinima sorte 'Malvazija istarska' berbe 2019. i 2020.

Tablica 7. Koncentracije makroelemenata i mikroelemenata (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Tablica 8. Koncentracije makroelemenata i mikroelemenata (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Tablica 9. Koncentracije vitamina C (mg/L) i vitamina B skupine (μ g/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Tablica 10. Koncentracije vitamina C (mg/L) i vitamina B skupine (μ g/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Tablica 11. Koncentracije hlapljivih spojeva arome vina (μ g/L) različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Tablica 12. Koncentracije hlapljivih spojeva arome vina (μ g/L) različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Tablica 13. Rezultati kvantitativne deskriptivne senzorne analize vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Tablica 14. Rezultati kvantitativne deskriptivne senzorne analize vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Tablica 15. Koeficijenti korelacija (r) osnovnog fizikalno-kemijskog sastava i senzornih svojstava okusa vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Tablica 16. Koeficijenti korelacije (r) osnovnog fizikalno-kemijskog sastava i senzornih svojstava okusa vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

POPIS GRAFIKONA

Grafikon 1. Koncentracija ukupnih fenola (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Grafikon 2. Koncentracija ukupnih fenola (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Grafikon 3. Antioksidacijska aktivnost vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. prema metodama FRAP i ORAC

Grafikon 4. Antioksidacijska aktivnost vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. prema metodama FRAP i ORAC

Grafikon 5. Ocjene senzorne analize vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' berbe 2019. i 2020 prema O.I.V. metodi 100 bodova

Grafikon 6. Intenziteti skupina mirisa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Grafikon 7. Intenziteti skupina mirisa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Grafikon 8. Intenziteti svojstava okusa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Grafikon 9. Intenziteti svojstava okusa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Grafikon 10. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija skupina fenolnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Grafikon 11. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija skupina fenolnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Grafikon 12. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija bioaktivnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Grafikon 13. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija bioaktivnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Grafikon 14. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija skupina hlapljivih spojeva arome vina) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Grafikon 15. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija hlapljivih spojeva arome vina) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

POPIS SLIKA

Slika 1. Grozd sorte 'Malvazija istarska' (*Vitis vinifera L.*) iz pokusnog vinograda Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču

Slika 2. Prikaz pojedinih procesa u proizvodnji vina sorte 'Malvazija istarska' primjenom maceracije masulja

POPIS PRILOGA

Prilog 1. Obrazac za senzorno ocjenjivanje mirnih vina - O.I.V. metoda 100 bodova

Prilog 2. Obrazac kvantitativne deskriptivne senzorne analize za ocjenjivanje bijelih vina

1. UVOD

Vino je kompleksan medij u kojem se istovremeno nalazi veliki broj kemijskih spojeva različitih kemijskih svojstava i raspona koncentracija (Guerrero i sur., 2020). Proizvodnja bijelih vina uglavnom se provodi bez prethodnog kontakta mošta s čvrstim dijelovima grožđa (Sancho-Galán i sur., 2021), odnosno brzim odvajanjem tekuće od čvrste frakcije masulja, što rezultira vinima karakteristične svježine, laganijeg tijela te umjereno izraženih aroma i intenziteta boje. Takvim načinom proizvodnje vina dobivaju poželjna senzorna svojstva i jasno izražena sortna obilježja, što ih čini privlačnim potrošačima. Nedostatak takvog načina proizvodnje očituje se u manjku bioaktivnih komponenti vina poput fenolnih spojeva te makroelemenata i mikroelemenata koji se u većoj mjeri oslobađaju tijekom maceracije masulja. Macerirana bijela vina su vina dobivena alkoholnom fermentacijom mošta uz produljen kontakt s masuljem, koji uključuje kožicu, meso i sjemenke grožđa te u pojedinim slučajevima i peteljkovinu (OIV, 2020a).

Uzimajući u obzir umjerenu konzumaciju, vina bogata bioaktivnim spojevima posjeduju izraženija antioksidacijska, protuupalna, kardioprotektivna i neuroprotektivna svojstva (Gutiérrez-Escobar i sur., 2021) te mogu blagotvorno utjecati na zdravlje potrošača. Suvremeni pristup u proizvodnji bijelih vina posljednjih godina obuhvaća i određena tradicionalna načela proizvodnje kao što je produljeni kontakt kožica grožđa s moštom (Sancho-Galán i sur., 2021). Razlog tomu je povećana potražnja za vinima specifičnih senzornih svojstava, ali i interes potrošača za konzumacijom vina koja potencijalno mogu doprinijeti nekim aspektima zdravlja.

Kvalitetu vina određuje nekoliko parametara kao što je intenzitet boje, aromatski profil, kompleksnost okusa, *mouthfeel* i sveukupni dojam vina (Jagatić Korenika i sur., 2021a). Primjenom različitih pretfermentacijskih i poslijefermentacijskih postupaka moguće je utjecati na dinamiku ekstrakcije pojedinih spojeva. Maceracija masulja je tehnološki postupak kojim je moguće djelovati na koncentraciju aromatskih i fenolnih spojeva u vinu (Olejar i sur., 2015), a podrazumijeva razdoblje tijekom kojeg su čvrsti dijelovi grozda (kožica, sjemenke i peteljkovina) u kontaktu s moštom (Casassa i sur., 2021). U kožici bobice sadržana je većina primarnih spojeva arome vina i njihovih prekursora (Sancho-Galán i sur., 2021), dok se ne-flavonoidni fenolni spojevi nalaze uglavnom u mesu bobice, a flavonoidni u kožici, sjemenkama i peteljci (Paixão i sur., 2007). Prema Sellu i sur. (2006), više koncentracije viših alkohola, masnih kiselina i estera zabilježene su u vinima proizvedenim primjenom postupka maceracije, a Radeka i sur. (2008) navode kako maceracija dovodi do porasta koncentracije slobodnih i vezanih monoterpena, posebice linalola i geraniola u bijelom vinu 'Malvazija istarska'. Osim promjena u aromatskom profilu vina, postupak maceracije rezultira većim antioksidacijskim potencijalom vina (Olejar i sur.,

2015), te promjenama u koncentraciji pojedinih fenolnih spojeva, vitamina te makroelemenata i mikroelemenata (Sancho-Galán i sur., 2021). Fenolni spojevi utječu na svojstvo okusa, naglašavajući gorčinu i osjet trpkoće te percepciju punoće ("tijela") vina (Ferrer-Gallego i sur., 2014), dok su vitamini i minerali važni za pravilno provođenje alkoholne fermentacije (Pohl, 2007; Evers i sur., 2021). Navedeni spojevi, osim što djeluju na pojedina senzorna svojstva vina, zbog svojih antioksidacijskih i nutritivnih svojstava pripadaju skupini biološki aktivnih spojeva koji potencijalno mogu utjecati na određene metaboličke procese i na taj način pogodovati zdravlju (Angiolillo i sur., 2015). Maceracija također dovodi do promjena u osnovnom fizikalno-kemijskom sastavu vina kroz nekoliko mehanizama. Veća ekstrakcija kalijevih iona iz kožice bobice dovodi do intenzivnijeg taloženja kalijevog hidrogen tartarata, smanjujući koncentraciju vinske kiseline što rezultira nižom ukupnom kiselosti i višom pH-vrijednosti vina (Herjavec i sur., 2008), dok koncentracija pepela i ekstrakta raste kao posljedica oslobođanja spojeva iz kožice u mošt tijekom procesa maceracije (Cabaroglu i sur., 1997).

Temperatura i duljina trajanja maceracije su čimbenici koji imaju najveći utjecaj na konačni sastav vina (Radeka i sur., 2008), a ti uvjeti moraju biti kontrolirani kako bi se postigla visoka kvaliteta konačnog proizvoda. Pretfermentacijska maceracija jedan je od postupaka u proizvodnji bijelih vina, tijekom kojeg su čvrsti dijelovi grožđa, u razdoblju od nekoliko sati do nekoliko dana i pri nižim temperaturama (4 - 10 °C), u kontaktu s moštom (Radeka i sur., 2008; Aleixandre-Tudo i du Toit, 2018). Ovim se postupkom nastoji naglasiti primarna (sortna) aroma vina uz umjerenu ekstrakciju fenolnih spojeva (Herjavec i sur., 2008). Niske temperature maceracije i kratko trajanje kontakta tijekom pretfermentacijske faze omogućavaju minimalno oslobođanje flavonoida, ograničavajući potencijalnu gorčinu i trpkoću (Lukić i sur., 2015), kao nepoželjnih svojstava bijelih vina. Niske temperature sprječavaju rast kvasaca, a time i početak alkoholne fermentacije (Gutiérrez-Escobar i sur., 2021) stoga se ekstrakcija fenolnih spojeva odvija u odsutnosti etanola (Aleixandre-Tudo i du Toit, 2018). Osim kao pretfermentacijski postupak, maceracija se nešto rjeđe provodi i usporedno s alkoholnom fermentacijom (Aleixandre-Tudo i sur., 2015), ali i nakon njezina završetka što dovodi do povećanja koncentracije fenolnih spojeva kao posljedice više temperature (20 - 25 °C) (Radeka i sur., 2008; Aleixandre-Tudo i du Toit, 2018), duljeg trajanja kontakta i prisutnosti etanola koji pogoduje ekstrakciji fenolnih spojeva iz kožica i sjemenki (Olejar i sur., 2015). Prema istraživanju Šulc i sur. (2005), najveći prosječni sadržaj ukupnih fenola zabilježen je u sjemenkama bobice nakon čega po zastupljenosti slijedi meso, a potom kožica.

Iako je utjecaj procesa maceracije na kvalitetu bijelih vina istraživan tijekom godina, prema dosadašnjim spoznajama nisu dostupni literaturni izvori koji obuhvaćaju detaljan pregled osnovnog fizikalno-kemijskog sastava, aromatskog i fenolnog profila te senzornih obilježja

vina proizvedenih različitim postupcima maceracije masulja. Također, istraživanja usmjereni na bioaktivna svojstva bijelih vina, odnosno njihov antioksidacijski potencijal, sastav vitamina te makroelemenata i mikroelemenata, nisu iscrpjene obrađena. Stoga je od velikog interesa istražiti promjene u fizikalno-kemijskom, aromatskom i fenolnom sastavu vina proizvedenih postupcima maceracije masulja pri različitim temperaturama i duljinama trajanja te utvrditi njihov utjecaj na senzorni profil i bioaktivni potencijal vina, s posebnim naglaskom na dosad slabo istraživane, produljene poslijefermentacijske maceracije.

'Malvazija istarska' jedna je od tri najzastupljenije sorte vinove loze u vinogradarskom sortimentu Republike Hrvatske, a u najvećoj mjeri zastupljene u podregiji Hrvatska Istra (Maletić i sur., 2015). Vina sorte 'Malvazija istarska', proizvedena standardnom, brzom preradom obilježava voćno-cvjetni aromatski profil koji uglavnom potječe od hlapljivih estera (Radeka i sur., 2008) i niži udio fenolnih spojeva (Lukić i sur., 2019a) što opravdava potrebu za iscrpnjom karakterizacijom vina ove sorte ovisno o primjenjenim postupcima maceracije masulja.

1.1. Hipoteze i cilj istraživanja

Na temelju proučenih literaturnih izvora o primjeni maceracije u proizvodnji vina i njezinom utjecaju na aromatske i fenolne spojeve te bioaktivna i senzorna svojstva vina sorte 'Malvazija istarska' postavljene su sljedeće hipoteze:

- Tretmani maceracije masulja sorte 'Malvazija istarska' pozitivno će utjecati na senzorni profil vina uslijed promjena u fizikalno-kemijskom sastavu vina, koncentraciji aromatskih i fenolnih spojeva, vitamina te mikroelemenata i makroelemenata.
- Koncentracija pojedinih biološki aktivnih spojeva bit će viša u vinima tretmana maceracije masulja, osobito u slučaju produljene poslijefermentacijske maceracije, u odnosu na vino kontrolnog tretmana.

Stoga je cilj istraživanja sljedeći:

Utvrđiti utjecaj primjene pretfermentacijske, fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije na osnovni fizikalno-kemijski sastav, koncentraciju fenolnih i hlapljivih spojeva arome vina, senzorna svojstva i koncentraciju spojeva indikatora biološke aktivnosti vina.

2. PREGLED RELEVANTNE LITERATURE

2.1. Primjena maceracije masulja u proizvodnji bijelih vina

Maceracija masulja tehnološki je postupak u vinarstvu koji podrazumijeva kontakt čvrstih dijelova grožđa (kožica, sjemenke i peteljkovina) s tekućim (mošt) (Casassa i sur., 2021), a kojim se nastoji utjecati na fenolni i aromatski profil vina. Proces maceracije potpomažu oslobođeni i aktivirani hidrolitički enzimi iz kožice bobice. Trend laganih, voćnih bijelih vina koji je započeo mehaničkom berbom grožđa 1970-ih godina, rezultirao je smanjenjem kontakta mošta s kožicom. Manji kontakt s kožicom doveo je i do slabijeg usvajanja nekih aromatskih spojeva iz kožice bobice, što je navelo proizvođače da prilikom korištenja pneumatskih preša izdvoje prve frakcije mošta od ostatka prešavine kako bi se u što većoj mjeri sačuvala aroma vina. Takvim se pristupom nastojala izbjegći maceracija bijelih vina koja bi rezultirala i većim sadržajem fenolnih spojeva koji se uglavnom povezuju s nepoželjnim senzornim karakteristikama bijelih vina, a to su gorčina i astringencija ili trpkoća (Jackson, 2008a). Novija saznanja kao i potražnja za vinima izraženih senzornih svojstava dovela su do promjene pristupa u proizvodnji vina. Jedan od takvih pristupa je primjena kontroliranog postupka maceracije masulja pri različitim temperaturama i duljini trajanja s ciljem proizvodnje vina specifičnih senzornih svojstava koja će zadovoljiti potražnju potrošača za karakterističnim aromatskim svojstvima bijelih vina.

U proizvodnji bijelih vina česta je primjena maceracije kao pretfermentacijskog postupka sa svrhom povećanja cvjetnih i voćnih aroma vina (Hernanz i sur., 2007), a ovisi o sorti grožđa i uvjetima proizvodnje, odnosno vremenu trajanja i temperaturi maceracije. Osnovni čimbenici koji utječu na ekstrakciju spojeva iz kožice, sjemenki i mesa bobice su temperatura i duljina trajanja kontakta, pri čemu je intenzitet ekstrakcije uglavnom linearno povezan s oba čimbenika. Niske temperature maceracije i kraće trajanje kontakta rezultiraju slabijim nakupljanjem flavonoida što potencijalno smanjuje intenzitet gorčine i astringencije vina. U nekim slučajevima, dulja maceracija može dovesti do smanjenja koncentracija nekih oslobođenih spojeva, najčešće kao posljedica taloženja ili razgradnje (Shahidi i sur., 1998). Hladna pretfermentacijska maceracija popularna je vinifikacijska tehnologija koja se često primjenjuje u proizvodnji bijelih vina prije početka alkoholne fermentacije pri temperaturi 5 - 15 °C kroz četiri do deset dana kako bi se poboljšao aromatski intenzitet i kompleksnost, dodatno poboljšavajući sortni karakter, stabilnost i intenzitet boje vina (Alti-Palacios i sur., 2023; Cai i sur., 2014; Luan i sur., 2018). Niske temperature tijekom ovog pretfermentacijskog postupka sprječavaju rast kvasaca, a samim time i početak alkoholne fermentacije (Aleixandre-Tudo i du Toit, 2018). Budući da se prilikom pretfermentacijske

maceracije ekstracija spojeva iz čvrstih dijelova grozda odvija u vodenoj otopini u kojoj nije prisutan etanol, povećana je ekstrakcija spojeva topljivih u vodi kao što su hidroksicimetne kiseline i flavani (Carbone i Fiordiponti, 2016).

Maceracija ima značajan utjecaj na osnovni fizikalno-kemijski sastav vina na način da povećava propusnost kalija iz kožice grožđa u mošt što pomaže taloženju kalijevog hidrogen tartarata i rezultira smanjenjem koncentracije vinske kiseline. Rezultat je snižavanje vrijednosti titracijske kiselosti te rast pH-vrijednosti (Sokolowsky i sur., 2015). Glavni sastojak bobice grožđa je voda, a ostatak čine ugljikohidrati, minerali, bjelančevine, lipidi, organske kiseline, fenolni spojevi i vitamini. Ono što preostaje nakon isparavanja predstavlja suhu tvar (Velić i sur., 2018). Suhu ekstrakt u vinu čine nehlapljive organske tvari i minerali, a određene tehnologije vinifikacije poput produljenog kontakta s kožicom, mogu dovesti do pojačanog otapanja mineralnih i organskih soli, uglavnom prisutnih u čvrstim dijelovima grozda (Ribéreau-Gayon, 2006a). Nadalje, pojedini autori (Kocabey i sur., 2016) utvrđuju smanjenje koncentracije reducirajućih šećera s duljim maceracijama dok suprotno uočavaju Baron i sur. (2017) te navode visoku pozitivnu korelaciju između duljine trajanja maceracije (h) i sadržaja šećera (g/L).

Radeka i sur. (2008) u svom istraživanju navode kako su maceracije provedene pri različitim temperaturama u periodu od 10, 20 ili 30 sati dovele do rasta koncentracije ukupnih slobodnih i vezanih monoterpena u odnosu na kontrolno vino (bez maceracije). Hladna maceracija na 7 °C dovela je do 75 - 90 % više vezanih monoterpena od kontrolnog tretmana bez maceracije, a koncentracija je rasla proporcionalno s duljinom trajanja maceracije. Osim toga, primjenom niskih temperatura i pri kraćem trajanju maceracije (10h) oslobođilo se manje fenolnih spojeva u odnosu na isto trajanje maceracije pri višim temperaturama. Prema istraživanju Vladei (2020), u slučaju produljene maceracije s 4 na 8 sati dolazi do rasta koncentracije slobodnih terpena za 20 % dok se koncentracija vezanih terpena smanjuje za 15 %. Ivanova-Petropulos i sur. (2014) zamjećuju kako duljina maceracije utječe na porast aromatskih spojeva u crnim vinima od četvrtog do sedmog dana maceracije. Prema Prezioso i sur. (2024), primjena maceracije u proizvodnji bijelih vina potiče brži početak fermentacije, najvjerojatnije kao posljedica ekstrakcije asimilacijskog dušika i ostalih ko-faktora potrebnih za pravilan rast i razvoj stanica kvasca (Sancho-Galán i sur., 2021). Kako navode Aleixandre-Tudo i sur. (2015), maceracija tijekom fermentacije imala je značajniji utjecaj na smanjenje koncentracije terpena, estera, kiseline i tiola te povećanje koncentracije alkohola i fenolnih spojeva u odnosu na pretfermentacijsku maceraciju. U istraživanju provedenom na crnoj sorti Karaoglan (Kocabey i sur., 2016), maceracija u trajanju od 15 dana rezultirala je najvišom koncentracijom ukupnih fenola i pojedinačnih fenolnih spojeva te intenzitetom boje i antioksidacijskom aktivnosti u usporedbi

s maceracijom u trajanju od pet ili deset dana. Skupina autora (Prezioso i sur., 2024) zaključuje kako se produljena maceracija pokazala korisnom u poboljšanju kvalitete i diverzifikaciji proizvodnje bijelih vina. Primjena maceracije u proizvodnji bijelih vina dovela je do rasta koncentracije nekih hlapljivih spojeva arome kao što su C₆-spojevi, terpeni i aromatski alkoholi (2-feniletanol), a utjecaj je bio izraženiji s primjenom dulje maceracije, kako navode Callejón i sur. (2012). Nadalje, Ferreira i sur. (1995) zamjećuju kako kožica apsorbira pojedine spojeve koji su se prethodno oslobodili maceracijom, što u konačnici dovodi do smanjenja koncentracije spojeva u gotovom vinu uslijed taloženja i uklanjanja kožice. Autori Callejón i sur. (2012) stoga zaključuju kako maceracija može imati suprotan učinak na sastav spojeva arome budući da ovise o brzini otpuštanja pojedinog spoja iz tkiva bobice te fizičkoj sorpciji ili vezanju. Unatoč svemu navedenome, općenite karakteristike bijelih vina proizvedenih postupkom maceracije nije moguće sa sigurnošću utvrditi i definirati budući da ovise o mnogim čimbenicima kao što su sorta vinove loze, stupanj zrelosti te fizikalno-kemijski parametri (Prezioso i sur., 2024).

2.2. Bioaktivni spojevi vina i njihova uloga u ljudskom zdravlju

Bioaktivni spoj je tvar koja posjeduje određenu biološku aktivnost koja joj daje mogućnost da djeluje na jedan ili više metaboličkih procesa što se povoljno odražava na zdravlje. Antioksidansi su često istraživana skupina bioaktivnih spojeva upravo zbog svojih pozitivnih svojstava (Angiolillo i sur., 2015). Kao posljedica nedostatka ravnoteže između prooksidansa i antioksidansa u organizmu javlja se oksidativni stres koji ima važnu ulogu u patogenezi raznih degenerativnih bolesti (Xanthopoulou i sur., 2010). Slobodni radikali su molekule koje u svojoj strukturi sadrže kisik, dušik, vodik ili ugljik te jedan ili više nespareni elektron, što ih čini izuzetno reaktivima zbog čega stupaju u reakcije s drugim spojevima kako bi primili elektron. Uloga antioksidanta je da smanjuju ili čak potpuno sprječavaju oksidaciju izazvanu od strane slobodnih radikala. Viša vrijednost antioksidacijske aktivnosti podrazumijeva više prisutnih antioksidansa koji su sposobni spriječiti proces oksidacije (Bene i Kállay, 2019). Sposobnost određenog proizvoda da brani ljudski organizam od štetnog djelovanja slobodnih radikala i sprječava degenerativne promjene povezane s oksidativnim stresom naziva se antioksidacijski potencijal hrane (Lachman i sur., 2009). Reaktivni oblici kisika, ROS (engl. *Reactive Oxygen Species*) su slobodni radikali i reaktivne molekule prirodno prisutne u tijelu, a normalna razina ovih spojeva važna je za mnoge biološke procese, uključujući obranu tijela od infekcija. Kod prekomjernog stvaranja ROS-a, dolazi do oksidativnog stresa koji može uzrokovati oštećenje bioloških struktura kao što su proteini, lipidi ili DNA te dovesti do razvoja raznih bolesti (Fernández-Pachón i sur., 2004; Di Lorenzo i sur., 2017). Konzumacijom proizvoda bogatih antioksidacijskim spojevima, kao

što je vino, moguće je suzbiti štetne učinke ROS-a. Umjerena konzumacija vina djeluje blagotvorno na zdravlje na način da štiti ljudski organizam od neuroloških bolesti, karcinoma, dijabetesa i kardiovaskularnih bolesti (Gutiérrez-Escobar i sur., 2021). Brojna istraživanja potvrđuju dokaze o farmakološkim, biološkim i fiziološkim dobrobitima umjerene konzumacije, uključujući regulaciju krvnog tlaka, kolesterola i lipida, prevenciju dijabetesa, pretilosti, ateroskleroze, kardiovaskularnih i neurodegenerativnih bolesti, protuupalne i antitumorske učinke (Yang i Xiao, 2013). Nadalje, antioksidacijska i vazodilatacijska aktivnost vina u korelaciji je s koncentracijom ukupnih fenolnih spojeva u vinu, a osobito sa sadržajem galne kiseline, resveratrola i katehina (Burns i sur., 2000; Lachman i sur., 2009). Utjecaj fenolnih spojeva na oksidativni stres uključuje nekoliko mehanizama; izravno čišćenje slobodnih radikala, inhibicija određenih enzima, kelacija željeza te inhibicija lipidne peroksidacije (Nijveldt i sur., 2001; Xanthopoulou i sur., 2010).

Utjecaj bioaktivnih spojeva na ljudsko zdravlje ovisi o konzumiranoj količini i njihovoj bioraspoloživosti (Gutiérrez-Escobar i sur., 2021). Umjerena konzumacija vina u količini od 250 do 300 ml dnevno ima jasne zdravstvene prednosti i povezana je sa smanjenjem smrtnosti od raznih bolesti (Jackson, 2008b). Koncentracija fenolnih spojeva u vinu, a s time povezana i antioksidacijska aktivnost, ovisi o različitim čimbenicima kao što su sorta, klima, tlo, primjenjena enološka praksa te uvjeti starenja i skladištenja (Ivanova-Petropulos i sur., 2015). Proces maceracije koji se uglavnom primjenjuje u proizvodnji crnih vina ima pozitivan učinak na antioksidativni potencijal te predstavlja temeljnu razliku u vinifikaciji crnog i bijelog grožđa (Vrček i sur., 2011). Fenolni spojevi su nosioci antioksidacijske aktivnosti vina te kao takvi znatno doprinose stabilnosti vina na način da štite različite spojeve od oksidacije (Lukić i sur., 2017a). Na temelju istraživanja provedenog od strane Makris i sur. (2003), utvrđeno je kako antioksidacijska aktivnost bijelih vina u najvećoj mjeri ovisi o koncentraciji ukupnih fenola, a u manjoj mjeri o koncentraciji ukupnih hidroksicinamata, dok ne-hidroksicinamati (catehin, epikatehin, galna kiselina) imaju najslabiji utjecaj. Nadalje, Olejar i sur. (2016) navode kako je u pogledu antioksidacijske aktivnosti vina, više od koncentracije ukupnih fenola važniji utjecaj pojedinačnog fenolnog spoja čije su se koncentracije povisile primjenom maceracije. Osim fenolnih spojeva, nutritivnoj vrijednosti vina pridonose i makroelementi i mikroelementi (Galgano i sur., 2008) te vitamini. Prema Vrček i sur. (2011), umjerena dnevna konzumacija vina zadovoljava potrebe ljudskog organizma za esencijalnim elementima. Makroelementi i mikroelementi imaju ključnu ulogu u ljudskom tijelu u obavljanju funkcija kao što su izgradnja kostiju i prijenos živčanih impulsa te su sposobni sudjelovati u biosintezi različitih hormona i regulaciji rada srca (Gharibzahedi i Jafari, 2017). Vitamini su skupine vrlo složenih spojeva, organske prirode, prisutni u hrani u tragovima te su neophodni za normalnu funkciju metabolizma (Maqbool i sur., 2018).

2.2.1. Fenolni spojevi

Pozitivni učinci vina na zdravlje ljudi rezultat su visokog sadržaja fenolnih spojeva, uglavnom flavonoida, koji pokazuju antioksidacijska svojstva (Di Lorenzo i sur., 2017). Skupina autora (Paixão i sur., 2007) ističe kako su fenolni spojevi u vinu vodeći izvor antioksidacijske aktivnosti, a u odnosu na crna vina, bijela vina sadrže manje fenolnih spojeva kao potencijalnih antioksidansa (Romanet i sur., 2019).

Fenolni spojevi su molekule topljive u vodi, smještene uglavnom u vakuolama stanica grožđa, a kako bi bili oslobođeni potrebno je staničnu stjenku razoriti (Aleixandre-Tudo i du Toit, 2018). Prema kemijskoj strukturi fenolni spojevi dijele se u dvije skupine: flavonoidi i neflavonoidi (Kennedy, 2008). Ne-flavonoidni fenolni spojevi najvažnija su skupina fenolnih spojeva u bijelim vinima u pogledu zastupljenosti i sposobnosti djelovanja u redoks reakcijama, a pritom najvažniju ulogu imaju hidroksibenzojeve kiseline (HBK) i hidroksicimetne kiseline (HCK). Hidroksibenzojeve i hidroksicimetne kiseline nastaju iz nefenolnih molekula benzojeve, odnosno cimetne kiseline. Kemijski gledano, ovi spojevi imaju barem jedan aromatski prsten u kojem je najmanje jedan vodik zamijenjen s hidroksilnom (-OH) skupinom (Heleno i sur., 2015). Fenolne kiseline sintetiziraju se iz puta šikiminske kiseline od aminokiselina L-fenilalanina ili L-tirozina (Rice-Evans i sur., 1996). Primarna reakcija sinteze fenolnih kiselina započinje deaminacijom aminokiseline fenilalanina i/ili tirozina uz pomoć enzima fenilalanin-amonijak liaz (PAL), a produkt reakcije je cimetna kiselina i/ili *p*-kumarinska. Aromatski prsteni cimetne i *p*-kumarinske kiseline su potom hidroksilirani ili metilirani kako bi nastali derivati navedenih kiselina. Benzojeva kiselina nastaje degradacijom sporednog lanca cimetne kiseline. Kao što je slučaj kod cimetne i *p*-kumarinske kiseline, reakcije hidroksilacije i metilacije mogu se odvijati i na aromatskom prstenu benzojeve kiseline, tvoreći pritom odgovarajuće derive benzoeve kiseline kao što su protokatehinska i *p*-hidroksibenzojeva kiselina (Heleno i sur., 2015; Teixeira i sur., 2013). Hidroksibenzojeve kiseline sastoje se od C₆-C₁ strukture izvedene od benzojeve kiseline. U vinu su najzastupljenije *p*-hidroksibenzojeva, galna, vanilinska, gentizinska, siringinska, salicilna i protokatehinska kiselina. Smatra se kako je galna kiselina najvažnija te je prekursor svih hidrolizirajućih tanina, a koncentracije se kreću oko 70 mg/L u crnom vinu i 10 mg/L u bijelom vinu (Waterhouse, 2002; Gutiérrez-Escobar i sur., 2021). Galna kiselina se u vino oslobađa hidrolizom iz određenih estera kao što je flavonoid-galat, ester lociran u kožici bobice (Minussi i sur., 2003) ili složenijih molekula kao što su jedinice epikatehin-galata u proantocijanidinima, koji se uglavnom nalaze u sjemenki grožđa (Koyama i sur., 2007). Prema Minussi i sur. (2003), galna kiselina pokazuje antioksidacijsku aktivnost i aktivnost protiv slobodnih radikala, a *p*-hidroksibenzojeva kiselina posjeduje antioksidacijska svojstva (Rice-Evans i sur., 1996), antimikrobiološku aktivnost protiv

patogenih bakterija i gljiva (Heleno i sur., 2013) te estrogena i antimutagena svojstva (Pugazhendhi i sur., 2005; Heleno i sur., 2015). Kako navode Heleno i sur. (2015), neka bioaktivna svojstva zabilježena su i u slučaju protokatehinske kiselina i to antioksidacijska, antimikrobna, kemoprotektivna i neuroprotektivna. Prema pojedinim autorima (Heleno i sur. (2015); Kong i sur. (2008)), siringinska kiselina pokazala je antioksidacijska, antibakterijska i hepatoprotektivna svojstva.

Hidroksicimetne kiseline imaju C₆-C₃ strukturu, a pripadaju skupini fenilpropanoida. Glavni primjeri su kafeinska, kumarinska, sinapinska i ferulinska kiselina, uglavnom konjugirane s vinskom kiselinom (Rentzsch i sur., 2009). Hidroksicimetne kiseline su treća najzastupljenija skupina fenolnih spojeva grožđa i prevladavajuća skupina fenolnih spojeva mošta i vina bijelih sorata. Ovi spojevi lako oksidiraju i povezani su s procesima posmeđenja vina (Teixeira i sur., 2013). Prosječne koncentracije hidroksicimetnih kiselina kreću se oko 100 mg/L za bijela vina i 30 mg/L za crna vina (Gutiérrez-Escobar i sur., 2021; Visioli i sur., 2020). Tartaratni esteri hidroksicimetnih kiselina predstavljaju glavne fenolne spojeve iz skupine ne-flavonoida u bijelom grožđu, a to su kaftarinska kiselina (ester kafeinske kiseline), kutarinska (ester kumarinske kiseline) i fertarinska (ester ferulinske kiseline) (Baumes, 2009; Gonçalves i sur., 2013). Ovi spojevi predstavljaju 80 % svih fenolnih spojeva u soku grožđa bijelih sorata, uključeni su u reakciju posmeđivanja mošta i vina, prekursori su hlapivih fenola te imaju antimikrobno i antioksidativno djelovanje (Mitić i sur., 2010; Mozetić i sur., 2006). Kaftarinska kiselina ima važnu ulogu u oksidaciji fenola i oksidativnom smeđenju mošta. Oksidirani derivati kutarne i kaftarinske kiseline daju žućkasto-zlatnu boju bijelom vinu (Mitić i sur., 2010). Derivati mogu biti prisutni u *cis*- i *trans*- obliku, a stabilniji i zastupljeniji je *trans*- oblik. U vinu su HCK u slobodnom obliku prisutne u niskim koncentracijama te prevladavaju esteri L-(+)-vinske kiseline (Rentzsch i sur., 2009). Od svih HCK i HBK u vinu su najzastupljenije kafeinska kao hidroksicimetna i galna kao hidroksibenzojeva kiselina (Gómez-Míguez i sur., 2007a; Hernanz i sur., 2007; Lomolino i sur., 2010). Slobodna kafeinska kiselina nastaje hidrolizom kaftarinske kiseline tijekom fermentacije, stoga je konačna koncentracije kafeinske kiseline ovisna o tehnološkim postupcima tijekom proizvodnje vina (Carbone i Fiordiponti, 2016). Autori također navode kako je kafeinska kiselina najviše podložna degradaciji uslijed produljene maceracije. Tijekom fermentacije i odležavanja vina, odvijaju se razne reakcije u kojima HCK i HBK mijenjaju svoje oblike i sadržaj (Lovrić i Budić-Leto, 2002). Autori navode smanjenje koncentracija galne i protokatehinske kiseline tijekom fermentacije te povećanje koncentracija vanilinske, kafeinske, *p*-kumarinske i ferulinske kiseline, uz objašnjenje kako je do povećanja najvjerojatnije došlo kao posljedica hidrolize estera HCK (kaftarinska, kutarna i fertarna kiselina). Darias-Martín i sur. (2000) zabilježili su kako je maceracija u

trajanju od 24 sata na 16 °C dovela do značajnog porasta koncentracije ferulinske kiseline u odnosu na vino bez maceracije, dok Kocabey i sur. (2016), utvrđuju kako maceracija nije značajnije utjecala na koncentraciju ove kiseline. Cimetne kiseline prekursori su hlapljivih aromatskih spojeva, a s flavan-3-olima sudjeluju u reakcijama posmeđenja vina (Carbone i Fiordiponti, 2016).

Osim fenolnih kiselina, skupini ne-flavonoida pripadaju i stilbeni. Najvažniji čimbenici koji utječu na sadržaj ovih spojeva u vinu su njihove koncentracije u grožđu, tehnologija proizvodnje vina te promjene kroz koje prolaze tijekom procesa starenja vina (Sun i sur., 2006). Stilbeni su prisutni u kožici, sjemenki i peteljci, stoga je očekivano kako će standardna proizvodnja bijelog vina rezultirati nižim koncentracijama ovih spojeva te kako će doći do veće ekstrakcije u slučaju kontakta s čvrstim dijelovima grožđa, odnosno maceracije (Buiarelli i sur., 2007). Skupina autora (Guerrero i sur., 2020) analizirala je sadržaj stilbena u bijelim vinima osam različitih sorata i utvrdili su kako se ukupni sadržaj stilbena u bijelim vinima kreće između 0,04 i 0,56 mg/L. Glavni stilben u vinu je *trans*-resveratrol koji posjeduje antikancerozna, antioksidacijska, protuupalna i kardioprotективna svojstva. Dimeri i oligomeri resveratrola također su prisutni u grožđu (Flamini i sur., 2013). Sinteza resveratrola u grožđu se odvija u stanicama kožice dok je u mesu bobice svedena na minimum. Kako bi se resveratrol oslobođio iz kožice potreban je relativno dugačak period kontakta s kožicom. Iz tog razloga, standardno proizvedena bijela vina, bez maceracije, imaju nizak sadržaj resveratrola u odnosu na crna vina (Romero-Pérez i sur., 1996). Prema pojedinim autorima, resveratrol je fitoaleksin, odnosno toksin koji u grožđu nastaje kao reakcija na gljivičnu infekciju (*Botrytis cinerea* ili *Plasmopora viticola*) te kao rezultat abiotskog stresa (Garrido i Borges, 2011). Konačnu koncentraciju resveratrola u vinu, jednom kad je prisutan u kožici grožđa, odredit će primjenjena tehnologija vinifikacije (Garrido i Borges, 2011). Više koncentracije *trans*-resveratrola zabilježene su u vinima crnih sorata u odnosu na bijele, budući da je resveratrol osjetljiviji na oksidaciju u bijelom moštu (Lachman i sur., 2009). U bijelim vinima iz Španjolske utvrđena je koncentracija *trans*-resveratrola u koncentracijama između 0,01 i 0,6 mg/L, ovisno o sorti (Guerrero i sur., 2010; Romero-Pérez i sur., 1996). Prema Gambuti i sur. (2004), produljena maceracija dovesti će do većih koncentracija *trans*-resveratrola u vinu. Piceatanol je tetra-hidroksi stilben, te kao i u slučaju *trans*-resveratrola, najznačajniji izvori ovog spoja za ljudsku prehranu jesu grožđe i vino (Antoniolli i sur., 2015). Piceatanol je snažan antioksidans koji pokazuje antikancerogeno i kemopreventivno djelovanje (Piotrowska i sur., 2012). *Trans*-resveratrol i njegovi glukozidi (*trans*- i *cis*-piceid) prelaze iz grožđa u mošt tijekom rane faze maceracije. Njihova koncentracija u vinu brzo se povećava uslijed povećanja sadržaja etanola, a produljeni kontakt s kožicom grožđa povećati će njegovu ekstrakciju iz čvrstih dijelova

grožđa. Koncentracija *trans*- i *cis*-piceida se smanjuje u moštu tijekom fermentacije kao posljedica hidrolize uz oslobađanje slobodnog resveratrola. Oslobađanje *trans*-resveratrola iz kožice grožđa ograničeno je u odsutnosti etanola, koji povećava njegovu topljivost i pokretljivost (Bavaresco i sur., 2012).

Flavan-3-oli pripadaju skupini flavonoida. Tijekom procesa proizvodnje vina, flavan-3-oli se oslobađaju u mošt putem prešanja i maceracije, a njihov sadržaj u vinu povezan je sa tehnologijom vinifikacije (Zhao i sur., 2023). U većini kultivara, flavan-3-oli su najzastupljeniji u sjemenki, a zatim u kožici i mesu bobice (Tkacz i sur., 2019). Kožica bobice sadrži manje koncentracije flavan-3-ola nego sjemenke, no za oslobađanje ovih spojeva iz sjemenke potrebno je dulje vrijeme (Casassa i Harbertson, 2014). Prema Lachman i sur. (2009), flavan-3-oli iz sjemenke pokazuju antibakterijska svojstva. U kožici bobice sadržani su katehini i galokatehini sa svojim pripadajućim proantocianidinima (procijanidini i prodelfnidini) dok su u sjemenki prisutni samo katehini i procijanidini (González-Manzano i sur., 2004). Katehin je najznačajniji flavanol u kožici i sjemenki, iako je i njegov izomer epikatehin prilično zastupljen. Procijanidin B1 glavni je oligomer u kožici dok su procijanidin dimeri B1-B4 uglavnom sadržani u sjemenki, a najzastupljeniji među njima je procijanidin B2 (González-Manzano i sur., 2004). Osim svojih antioksidacijskih svojstava, flavan-3-oli su uglavnom odgovorni za astringentnost i gorčinu (Lisov i sur., 2020). Prema Gambuti i sur. (2004), produljena maceracija poboljšala je ekstrakciju katehina i flavonola kvercetina. Kako navode Casassa i Harbertson, (2014) te González-Manzano i sur. (2004), flavan-3-oli su prisutni u sjemenkama i kožici bobice, ali njihova koncentracija i dinamika ekstrakcije variraju. Većina flavan-3-ol monomera ((+)-catehin, (-)-epikatehina i (-)-epikatehin-3-O-galat) potječe iz sjemenke grožđa, a dulji proces ekstrakcije, više temperature i više koncentracije alkohola dovode do povećanja njihove koncentracije (Kennedy i sur., 2006).

2.2.2. Vitamini

Vitamini pripadaju skupini vrlo složenih spojeva organske prirode. Prisutni su u hrani u tragovima te su vrlo važni za normalnu funkciju organizma, a njihov nedostatak uzrokuje poremećaje u metabolizmu (Maqbool i sur., 2018; Moreno i Salvadó, 2000). Povećani trend zdrave prehrane doveo je do porasta svijesti o važnoj ulozi vitamina u ljudskom zdravlju, što je povećalo potražnju za vitaminima bogatim namirnicama kao i vitaminskim suplementima (Moreno i Salvadó, 2000). Vitamini su organski spojevi koji se razlikuju od masti, ugljikohidrata i proteina te su potrebni u malim količinama za normalno funkcioniranje metabolizma, a ni jedan organizam ih ne može sintetizirati endogeno (Evers i sur., 2021). Vitamini u hrani i piću podložni su promjenama uslijed kemijskih reakcija, a tijekom proizvodnje i skladištenja može doći do njihovog gubitka (Moreno i Salvadó, 2000). Što se

tiče klasifikacije vitamina, podijeljeni su u dvije glavne kategorije, odnosno na vitamine topive u vodi i vitamine topive u mastima (Maqbool i sur., 2018). Vitamini topivi u mastima apsorbiraju se s prehrambenim mastima te je mehanizam apsorpcije jednak kao i u slučaju apsorpcije masti, a to su vitamini A, D, E i K. Vitamini topivi u vodi nisu povezani s mastima i na njih ne utječu promjene u apsorpciji masti, a radi se o vitaminu C i vitaminima B skupine, odnosno vitaminu B1 (tiamin), B2 (riboflavin), B3 (niacin), B5 (pantotenska kiselina), B6 (piridoksin), B8 (biotin), B9 (folna kiselina) i B12 (kobalamin) (Evers i sur., 2021; Maqbool i sur., 2018). Stabilnost vitamina osnovni je preduvjet njihove učinkovitosti za korištenje kao dodatke hrani ili farmaceutske proizvode. Vitamin C, tiamin, riboflavin i biotin pokazuju slabu stabilnost na oksidaciju te (kako ne bi došlo do njihove degradacije) moraju biti zaštićeni od topline, kisika, iona metala (osobito Fe^{2+} i Cu^{2+}), višestruko nezasićenih lipida podvrgnutih peroksidaciji i UV zračenju (Combs i McClung, 2017).

U kontekstu proizvodnje vina, vitamini prisutni u mesu bobice služe kvascima za rast tijekom fermentacije te ih potom otpuštaju u vino (Ribéreau-Gayon, 2005a; Waterhouse i sur., 2016a), a kao takvi su indirektno povezani sa senzornim svojstvima vina (Ugliano i Henschke, 2009). Vitamin C (askorbinska kiselina) je topljiv u vodi, a u metaboličkim sustavima djeluje kao antioksidans (Evers i sur., 2021) na način da „čisti“ molekularni kisik prije no što nastupe reakcije oksidacije s fenolnim spojevima, mnogo učinkovitije od samog sumporovog dioksida (Bradshaw i sur., 2011). Upravo se iz tog razloga u proizvodnji vina često koristi u kombinaciji sa sumporovim dioksidom. U najvećoj mjeri, degradacija askorbinske kiseline nastupa uslijed kontakta s kisikom, visokom vlagom i temperaturom (Bradshaw i sur., 2011). Koncentracija vitamina C kontinuirano se smanjuje tijekom alkoholne fermentacije, a do završetka fermentacije se gotovo prepolovi te se koncentracije tada kreću od 1 do 30 mg/L (Evers i sur., 2021). Nadalje, u uvjetima kakvi su prisutni u vinu moguće je da neki produkti razgradnje askorbinske kiseline prođe kroz etil-esterifikaciju i posljedično nastane hlapljivi aromatski spoj (Bradshaw i sur., 2011). Skupina autora, Sousa i sur. (2014), navode kako komina grožđa predstavlja potencijalni izvor bioaktivnih spojeva, uključujući i značajne količine vitamina C.

Suprotno od askorbinske kiseline, vitamini B skupine pokazuju katalitičku funkciju i djeluju kao ko-enzimi u raznim metaboličkim procesima (Evers i sur., 2021). Prema (Hall i sur., 1956), crno grožđe i mošt bogatiji su vitaminima B skupine u odnosu na bijelo grožđe. Autori zamjećuju kako dolazi do blagog gubitka tiamina i pantotenske kiselinae tijekom fermentacije, riboflavina i folne kiselina tijekom prešanja, a niacina i vitamina B6 tijekom oba procesa. Kvasac *Saccharomyces cerevisiae* može sintetizirati tiamin, a njegovim nedostatkom u vinu dolazi do zastoja u fermentaciji. Kvaci imaju sposobnost konzumirati tiamin u većim koncentracijama od onih prisutnih u moštu (Ribéreau-Gayon, 2005a). Druga skupina autora (Labuschagne i Divol, 2021), navode kako se otprilike 75 % tiamina nalazi

u mesu, a 25 % u kožici grožđa, zbog čega će intenzivnim prešanjem i produljenim kontaktom s kožicom grožđa doći do povećanja koncentracije tiamina u vinu. Osim tiamina, djelovanjem kvasaca nastaje i riboflavin (Petravić-Tominac i sur., 2017). Nedostatak piridoksina (vitamin B6), ko-faktora u biosintezi metionina, može rezultirati stvaranjem veće količine H₂S spoja (Ugliano i Henschke, 2009). Skupina autora Evers i sur. (2023) istraživala je zahtjeve kvasaca *Saccharomyces cerevisiae* za određenim vitaminima tijekom alkoholne fermentacije i zaključila kako su vitamini B1, B5 i B8 najpotrebniji za pravilan rast stanica kvasca, učinkovito provođenje alkoholne fermentacije i središnjeg metabolizma ugljika. Kvasci koriste, a potom i otpuštaju pantotensku kiselinu, piridoksin i biotin te je njihova koncentracija skoro identična u moštu i vinu (Petravić-Tominac i sur., 2017).

2.2.3. Makroelementi i mikroelementi

Ukupna kvaliteta vina ovisi o mnogim čimbenicima, uključujući i njegov mineralni sastav (Tariba, 2011). Metali u vinu utječe na svježinu, miris, boju i okus vina (Pohl, 2007). Neki makroelementi (K, Ca, Mg i Na) odgovorni su za regulaciju staničnog metabolizma kvasca održavanjem odgovarajućeg pH i ionske ravnoteže (Pohl, 2007). Elementarni sastav vina direktno utječe na njegova kvalitativna svojstva kao što su alkohol, ukupna kiselost, reducirajući šećer i suhi ekstrakt (Bora i sur., 2016; Fermo i sur., 2021). Poznato je kako taloženje kalijevih i kalcijevih soli vinske kiseline utječe na svojstva okusa tzv. *mouthfeel*, mijenjajući pritom pH što pojačava oksidaciju Cu i Fe te dovodi do stvaranja zamućenja u vinu (Pohl, 2007). Poznavanje mineralnog sastava vina važno je za karakterizaciju vina, identificiranje njegova podrijetla i uspostavljanje nutritivne sigurnosti proizvoda (Karataş i Karataş, 2015). Elementi kao što su Al, Cu, Fe i Mn mogu potaknuti stvaranje zamućenja i rezultirati neželjenim promjenama u aromi i okusu vina (Tariba, 2011), stoga je analiza metala važan alat u kontroli kvalitete vina (Grindlay i sur., 2011). Sadržaj minerala također može poslužiti za karakterizaciju vina prema njihovoj izvornosti i geografskom podrijetlu (Banović i sur., 2009.). Nadalje, umjerena dnevna konzumacija vina pridonosi potrebama ljudskog organizma za esencijalnim elementima, kao što su Ca, Cr, Co, K, Se, Zn (Vrček i sur. 2011), dok ostali metali (Cu, Zn, As, Cd i Pb) mogu biti potencijalno toksični ako su konzumirani u prekomjernoj količini (Tariba, 2011). Autori Dutra i sur. (2018) navode kako su neki minerali kao što su Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Si, S i Cl povezani sa antioksidativnim i antimutagenim djelovanjem te mogu spriječiti pojavu određenih bolesti koje su uzrokovane oksidativnim stresom kao što su ateroskleroza i neurodegenerativne bolesti.

Krajnji sadržaj minerala u vinu pod utjecajem je brojnih čimbenika poput dostupnosti minerala iz tla, vrste gnojidbe, tipa tla, klimatskih uvjeta, sorte grožđa, uvjeta berbe i prerade te proizvodnje vina (Cox i sur., 1977). Njihova koncentracija u vinu mora biti regulirana sukladno prema propisima o zaštiti zdravlja (Pohl, 2007), čime se osigurava kako će sadržaj

minerala u vinu biti unutar granica toksikološke sigurnosti. Maksimalno dopuštene koncentracije u vinu utvrđuje Međunarodna organizacija za vinovu lozu i vino (OIV, 2019), a u Hrvatskoj Ministarstvo zdravlja uz suglasnost Ministarstva poljoprivrede kroz Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154/2008, 2008). Dva su glavna izvora metala u vinu: primarni izvor, odnosno tlo na kojem se uzgaja vinova loza i sekundarni izvor, odnosno vanjske nečistoće koje su u kontaktu s grožđem tijekom rasta ili koje nastaju u procesu proizvodnje vina (Pohl, 2007). Kako bi utjecali na senzornu kvalitetu i povećali bioaktivna svojstva bijelih vina, mnogi proizvođači primjenjuju postupak maceracije masulja. Budući da se mineralni spojevi uglavnom ekstrahiraju iz čvrstih dijelova bobice grožđa, njihov se sadržaj može povećati tijekom maceracije (Shimizu i sur., 2020; Soto Vázquez i sur., 2013). Različite skupine autora izvjestile su o povećanju udjela minerala s duljim trajanjem maceracije (Pohl, 2007; Rossi i sur., 2022; Shimizu i sur., 2020). Dok niža temperatura uzrokuje taloženje K i Ca tartarata (Pohl, 2007.), dugotrajne maceracije na visokim temperaturama uzrokuju veću ekstrakciju mineralnih spojeva iz bobice grožđa (Soto Vázquez i sur., 2013).

Autori du Toit i sur. (2006), navode kako se željezo u vinu obično kreće u koncentracijama od nekoliko mg/L te ima važnu ulogu u reakcijama oksidacije. Kako navode Bigard i sur. (2020) i Pérez-Porras i sur. (2021), 50 % kalija grožđa nalazi se u kožici bobice. Povišena koncentracija kalija kao posljedica maceracije zabilježena je i u istraživanju Rakonczás i sur. (2015), a autori navode povećanje od 30 % u bijelim vinima proizvedenim primjenom maceracije u odnosu na standardnu, brzu preradu grožđa. Nadalje, grožđe je glavni izvor kalcija u vinu, a najviše kalcija prisutno je u mesu bobice, staničnoj stijenci i membrani kožice bobice, te utječe na njihovu propusnost i stabilnost (Véstia i sur., 2019). Vino uvijek sadrži manje kalcija nego mošt, za što je odgovorna prisutnost alkohola koji pomaže topljivosti kalcijevog tartarata (Bora i sur., 2016). Suprotno, vino sadrži više magnezija nego kalcija, a budući da su magnezijeve soli stabilne, ne dolazi do opadanja koncentracija tijekom fermentacije i starenja vina (Ribéreau-Gayon, 2006a).

2.3. Hlapljivi spojevi arome vina

Aroma vina sastoji se od velikog broja hlapljivih spojeva u slobodnom i vezanom obliku koji sadrže različite aromatske karakteristike. Terpeni, esteri, aldehydi, hlapljive kiseline, viši alkoholi i hlapljivi fenoli najviše doprinose aromatskom sastavu vina, a ovisno o njihovom podrijetlu razlikujemo: *primarnu (sortnu) aromu vina*, koja potječe izravno iz grožđa, *sekundarnu (fermentacijsku) aroma* nastalu tijekom maceracije i fermentacije, te *tercijarnu aromu* odnosno *aromu starenja* koja je rezultat dozrijevanja i starenja vina (Šener, 2018). Spojevi iz grožđa odgovorni su za sortnu aromu vina dok se spojevi koji nastaju tijekom alkoholne fermentacije, putem metabolizma kvasca, mogu pozitivno ili negativno odraziti na

konačna senzorna svojstva vina. Iz tog razloga, važno je utvrditi promjene u koncentracijama do kojih dolazi pod utjecajem primjene različite tehnologije proizvodnje (Palomo i sur., 2007). Tijekom fermentacije kvasci pretvaraju šećere iz grožđa u alkohol, pri čemu se pokreću složene kemijske reakcije koje utječu na miris i okus vina. Spojevi nosioci primarne arome kao što su terpeni, C₁₃-norisoprenoidi, metoksipirazini i tioli uglavnom se nalaze u kožici grožđa, u slobodnom hlapljivom obliku ili vezani u ne-hlapljive prekursore. Kasnije se takvi glikozidno vezani spojevi arome oslobađaju tijekom fermentacije ili starenja i pridonose aromi i kvaliteti vina (Wimalasiri i sur., 2022). Aromu vina najvećim dijelom određuju spojevi kao što su terpeni, hlapljivi tioli, C₁₃-norizoprenoidi, metoksipirazini i C₆-alkoholi (Zhu i sur., 2022).

Terpeni su spojevi nosioci primarne arome vina koji prelaze iz grožđa u vino izravnim oslobađanjem ali i kidanjem glikokonjugata iz kožice i ostalih čvrstih dijelova grožđa tijekom procesa maceracije, a doprinose cvjetnim i voćnim mirisima u vinu (Wang i sur., 2016; Zhang i sur., 2015). Od svih terpenskih spojeva detektiranih u grožđu najviši utjecaj na sortnu aromu vina imaju terpenski alkoholi: linalol, α -terpineol, nerol, geraniol, citronelol i ho-trineol, čiji su senzorni pragovi detekcije prilično niski i kreću se u vrijednostima od najviše nekoliko stotina mg/L (Zhu i sur., 2022). Slobodni monoterpeni predstavljaju hlapljivu frakciju monoterpena koja ima izravan utjecaj na aromu vina, suprotno od glikozidno vezane, ne-hlapljive frakcije, koja postaje mirisno aktivna tek nakon enzimatske i kiselinske hidrolize glikozidiranih prekursora (Mateo i Jiménez, 2000; Radeka i sur., 2008). Linalol i citronelol predstavljaju najmirisnije spojeva iz navedene grupe, a doprinose voćnim, cvjetnim i citrusnim notama vina (Ruiz i sur., 2019). Tijekom procesa proizvodnje vina, vezani terpenski glikozidi prolaze reakcije kiselinske i enzimske hidrolize, izomerizaciju i ciklizaciju. Kisela hidroliza ovisna je o pH, dok se enzimatska odvija u dvije faze: odvajanje šećernog dijela molekule pomoću glikozidaza te oslobađanje hlapljivog monoterpenskog spoja pomoću β -glukozidaza (Mateo i Jiménez, 2000; Puhelek, 2016). Karotenoidi su nestabilni spojevi te prolaze kemijske i enzimatske reakcije prilikom kojih nastaju spojevi od kojih su neki vrlo značajni za aromu vina, kao što su norizoprenoidi (Mendes-Pinto, 2009). Kao i terpeni, C₁₃-norizoprenoidi nisu produkt fermentacije (Delač Salopek i sur., 2022). Smatra se da do stvaranja norizoprenoidea dolazi razgradnjom ishodišnog karotenoida, nakon čega slijedi enzimska pretvorba u prekursor arome te konačna, kiselinski katalizirana pretvorba u aktivni aromatski spoj (Robinson i sur., 2014). Stoga, sadržaj norizoprenoidea u vinima ovisi o pedoklimatskim uvjetima, a stupanj oslobađanja slobodnih C₁₃-norizoprenoidea tijekom fermentacije pod utjecajem je djelovanja kvasaca (Delač Salopek i sur., 2022; Lloyd i sur., 2011). C₁₃-norizoprenoidi koji najviše doprinose aromi vina jesu: β -damaskenon, β -ionon, vitispiran, aktinidol, TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen) i TCH (2,2,6-trimetilcikloheksanon) koji je karakterističan isključivo za vina Porto (Mendes-Pinto,

2009). β -Damaskenon karakterizira miris koji podsjeća na kuhanu jabuku, cvjetni miris ili miris dunje, a utvrđeno je kako prag detekcije u slatkim bijelim vinima iznosi $4,5 \mu\text{g/L}$. Za β -ionon karakterističan je miris na ljubičicu, malinu te na drvo, a prag detekcije u modelnoj otopini vina iznosi 90 ng/L . β -Ionon nastaje fotokemijskom oksidacijom i/ili enzimatskim cijepanjem β -karotena, koji se u najvećoj koncentraciji nalazi u kožici bobice (Callejón i sur., 2012; Mendes-Pinto, 2009). Vitispiran opisuje miris na kamfor i eukaliptus, no s obzirom da se pojavljuje u četiri stereoizomerna oblika, ovisno o obliku mijenjaju se i mirisne karakteristike ovog spoja. Aroma aktinidola se također povezuje s kamforom dok prag detekcije TDN-a u vinima iznosi $20\mu\text{L}$, a karakterizira ga miris na kerozin te je obično povezan sa aromama vina sorte Rizling rajske (Mendes-Pinto, 2009). Uz terpene i norizoprenoide, metoksipirazini su također važni predstavnici primarne arome vina. Ovi spojevi nastaju iz grožđa i doprinose karakterističnim vegetalnim, travnatim i zemljastim aromama (Allen i Lacey, 1998). Tri najznačajnija metoksipirazina su 3-izobutil-2-metoksipirazin (IBMP), 3-sec-butil-2-metoksipirazin (SBMP) i 2-izopropil-2-metoksipirazin (IPMP) (González-Barreiro i sur., 2015; Robinson i sur., 2014). U bobici grožđa, metoksipirazini su prisutni u slobodnom obliku, a njihova koncentracija u vinu ovisi o koncentraciji u grožđu (Ribéreau-Gayon, 2006b).

Povećanje koncentracije terpena u vinu nakon primjene maceracije rezultat je njihove prisutnosti u kožici bobice, kao i njihovih prekursora, zbog čega tijekom maceracije dolazi do oslobađanja terpenskih spojeva u mošt (Wang i sur., 2016). Skupine autora (Wang i sur., 2016; Lukić i sur., 2015) navode smanjenje koncentracija norizoprenoida u vinima proizvedenima postupkom maceracije.

Sekundarnu (fermentacijsku) aromu vina čine spojevi koji se oslobađaju tijekom prerade grožđa te spojevi koji nastaju tijekom alkoholne i malolaktične fermentacije. Alkoholna fermentacija dovodi do povećanja aromatske kompleksnosti vina na način da potpomaže ekstrakciji spojeva iz čvrstih dijelova grožđa u mošt (Lambrechts i Pretorius, 2000). Kao glavni nositelji alkoholne fermentacije, kvaci modificiraju spojeve grožđa te proizvode zнатne količine metabolita. Stoga većina hlapljivih aromatskih spojeva detektiranih u vinu uglavnom nastaje tijekom alkoholne fermentacije budući da se ti spojevi u vinu nalaze u najvećim koncentracijama (Belda i sur., 2017; Lambrechts i Pretorius, 2000). Kvaci utječu na sastav arome, a time i na kvalitetu vina na više načina. Sudjeluju u sintezi molekula aroma, kao što su esteri i viši alkoholi, otpuštaju bezmirisne prekursore te mijenjaju percepciju i okus vina stvaranjem etanola i oslobađanjem manoproteina (Prusova i sur., 2022). Viši alkoholi pripadaju skupini aromatskih spojeva koji se sastoje od hlapive molekule s više od dva ugljikova atoma. Smatra se kako od svih aromatskih spojeva, viši alkoholi imaju najveći utjecaj na aromu vina (Waterhouse i sur., 2016b). Neke više alkohole karakteriziraju ugodne arome, kao što je slučaj s amilnim ili izoamilnim alkoholom koji

doprinose aromi marcipana te tirosolom i feniletanolom koji daju arome meda i ruže, dok drugi viši alkoholi mogu maskirati voćnu aromu vina (Ruiz i sur., 2019). Hlapljive masne kiseline također doprinose okusu i mirisu vina. Biosinteza hlapljivih masnih kiselina odvija se tijekom fermentacije od strane kvasaca i bakterija, a njihovo podrijetlo može biti različito. Stoga heksanska, oktanska i dekanska kiselina nastaju katabolizmom masnih kiselina dugog lanca (Pérez Olivero i Pérez Trujillo, 2011), dok su nezasićene masne kiseline dugog lanca C18 i C20, povezane sa metabolizmom lipida (Ribéreau-Gayon, 2006c). Smatra se da su masne kiseline srednjeg lanca toksične za stanice kvasca i usporavaju fermentaciju (Styger i sur., 2011). Uvjeti pri kojima se odvija fermentacija ključni su čimbenici u stvaranju hlapljivih masnih kiselina (Pérez Olivero i Pérez Trujillo, 2011). Masne kiseline zajedno sa značajnom količinom etanola prekursori su za stvaranje estera. C₆-spojevi također mogu djelovati kao supstrati za proizvodnju estera pomoću kvasca tijekom fermentacije (Robinson i sur., 2014). Esteri su značajni za aromu vina budući da doprinose cvjetnim i voćnim mirisima u vinu te utječu na konačni senzorni doživljaj. Njihov sadržaj u vinu i način formiranja ovisi o brojnosti alkohola i kiselina u vinu, a budući da vino sadrži visoku količinu alkohola i kiselina koje sudjeluju u reakcijama esterifikacije, očekivano je i kako će koncentracija nastalih estera biti visoka (Ivanova-Petropulos i sur., 2014). Osnovna podjela estera u vinu je na etilne estere masnih kiselina i acetatne estere viših alkohola. Etilni esteri masnih kiselina nastaju tijekom fermentacije, točnije putem etanolize acil-CoA koji nastaje tijekom sinteze ili degradacije masnih kiselina (Cai i sur., 2014), a budući da se u vinima pojavljuju u visokim koncentracijama te imaju nizak prag osjetljivosti, njihova uloga u voćnim aromama vina vrlo je značajna (Ayestarán i sur., 2019). Acetatni esteri, mnogo važniji za aromu vina od etilnih estera, nastaju reakcijom acetil-CoA sa višim alkoholima (Zamora, 2009) nastalih degradacijom aminokiselina ili ugljikohidrata (Cai i sur., 2014), a najvažniji predstavnici ove skupine su izobutil acetat (voćna aroma), izoamil acetat (aroma banane) i 2-feniletil acetat (cvjetna aroma) (Belda i sur., 2017). Prema Wang i sur. (2016), maceracija tijekom fermentacije dovila je značajnog povećanja koncentracije estera dok suprotno navode Lukić i sur. (2015), koji u svom istraživanju bilježe smanjenje koncentracije estera, osobito etilnih estera.

Tercijarnu aromu vina čine spojevi nastali tijekom dozrijevanja i starenja vina uslijed reakcija hidrolize, esterifikacije, oksidacije i ciklizacije (Slaghenaufi i Ugliano, 2018; Puhelek, 2016). Dozrijevanje vina dovodi do gubitka karakterističnih sortnih aroma i aroma nastalih tijekom fermentacije te dolazi do stvaranja novih aroma karakterističnih za starija vina ili netičkih aroma povezanih s kvarenjem vina (Styger i sur., 2011).

Budući da je proces ekstrakcije aromatskih spojeva iz grožđa u mošt uglavnom proces difuzije, prisutnost nekih enzima, primjena hrastovog čipsa ili dulje maceracije mogu

doprinijeti učinkovitijoj ekstrakciji spojeva arome u mošt (Ivanova-Petropulos i sur., 2014). Konačna koncentracija aromatskih spojeva u vinu pod utjecajem je uvjeta maceracije (vrijeme trajanja i temperatura) te korištene sorte. Stoga, vrijeme trajanja maceracije i temperatura pri kojoj se ona izvodi, moraju biti strogo kontrolirani kako bi se spriječila pojava neželjenih senzornih promjena u vinu (Lukić i sur., 2017b; Yilmaztekin i sur., 2015).

2.4. Senzorna svojstva vina

Odabir tehnologije proizvodnje vina usmjeren je na konačni proizvod koji će zadovoljiti zahtjeve kvalitete te očekivanja potrošača (Sánchez-Córdoba i sur., 2021). Većina spojeva koji se oslobođe u vino tijekom procesa maceracije ima važnu ulogu u njegovim senzornim svojstvima. Ti su spojevi povezani s gustatornim osjetima kao što su osjet gorčine, astringencije i tijela vina, te olfaktornim osjetima, odnosno aromom vina (Şener, 2018). Prilikom senzorne analize, molekule aromatskih spojeva hlapaju iz vina, a potom ortonazalnim (kroz nos) i retronazalnim (kroz usta) putevima dospijevaju do okusnih populjaka i receptora te stimuliraju percepciju odgovarajućeg mirisa čiji intenzitet i kvaliteta najviše ovisi o njihovoj prirodi i koncentraciji (Pittari i sur., 2021).

Utjecaj maceracije na senzorna svojstva vina opisan je od strane Schmidt i Noble, (1983) koji utvrđuju kako su ukupni intenziteti aroma vina proizvedenih primjenom maceracija bolje ocjenjeni od strane senzornog panela koristeći deskriptivnu analizu u odnosu na vina u kojima maceracija nije provedena. S ciljem naglašavanja sortne arume bijelih vina česta je primjena produljenog kontakta s kožicom grožđa odnosno maceracije masulja što rezultira jačom ekstrakcijom spojeva iz kožice, naglašenjom voćno-cvjetnom aromom i boljom kvalitetom vina (Sokolowsky i sur., 2015).

Tijekom maceracije, ekstrakcija fenolnih spojeva može doprinijeti povećanju osjeta gorčine i astringencije te dovesti do posmeđenja bijelih vina (Buican i sur., 2023), a slično navode i Ferrer-Gallego i sur. (2014), koji također ističu kako fenolni spojevi utječu na percepciju tijela i „mouthfeel-a“. Ranija istraživanja utvrdila su kako maceracije tijekom fermentacije rezultira slabije uravnoteženim vinima naglašene gorčine i astringencije te prevladavajućeg opornog i kiselog okusa, uz mirise koji podsjećaju na ružu, otapalo te zemljane i orašaste note, sa slabije izraženom voćnosti (Olejar i sur., 2016; Sokolowsky i sur., 2015). Autor Şener, (2018) navodi kako su visokim ocjenama ocijenjena ona vina dobivena fermentacijom na nižim temperaturama, kao posljedica slabije oksidacije aromatskih spojeva.

Ukupna ocjena svakog vina rezultat je dojma izgleda, mirisa, okusa te općeg dojma vina. Pojedini autori (Suriano i sur., 2015) zamjećuju kako produljena maceracija ne utječe povoljno na povećanje ugodne voćno-cvjetne arume vina, na temelju rezultata kromatografske i senzorne analize dok Lukić i sur. (2017a) navode kako povećani sadržaj

fenolnih spojeva u kombinaciji sa povišenom koncentracijom suhog ekstrakta i pepela može poboljšati punoću tijela vina, „mouthfeel“ i svježinu okusa. Prema Selli i sur. (2006) vina proizvedena postupkom maceracije u trajanju od 6 sati pozitivnije su ocjenjena tijekom senzorne analize od onih maceriranih 12 sati na istoj temperaturi (15°C). Maceracija u trajanju od 12 sati negativno se odrazila na senzoriku vina zbog herbalnog karaktera, kao posljedica većeg sadržaja fenolnih spojeva i C₆-alkohola. Skupina autora (Aleixandre-Tudo i sur., 2015) utvrđuje manji intenzitet aroma voća i tropskog voća te veći intenzitet aroma džema, grožđica, meda i suhe trave u maceriranim vinima u odnosu na vina bez maceracije. Prema Lund i sur. (2009) fenolni spojevi koji se oslobađaju iz kožice grožđa postupkom maceracije utječu na percepciju hlapivih aromatskih spojeva u vinu.

Na senzorni profil dugo maceriranih vina djeluju spojevi koji su svojstveni procesu dozrijevanja vina, kao što su etil-acetat, etil-3-metilbutirat, izoamilni alkohol, TDN i etil-laktat, koji povećavaju voćno-cvjetni dojam vina ali naglašavaju i osjet slatkoće (Buican i sur., 2023). Kako zamjećuje Gawel i sur. (2007), percepcija viskoziteta u vinu može biti povezana i s naglašenjom slatkoćom takvih vina. Pojedini autori (Casassa i sur., 2013a; Zamora i sur., 2006) navode kako etanol može utjecati na naglašenu percepciju tijela i slatkoće u vinima dok Cheynier i Sarni-Manchado, (2010) ističu kako je percepcija slatkoće u vinu najviše posljedica sadržaja šećera, a zabilježen je i utjecaj glicerola.

3. MATERIJAL I METODE RADA

3.1. Sorta 'Malvazija istarska' (*Vitis vinifera L.*)

'Malvazija istarska' (*Vitis vinifera L.*) autohtona je bijela sorta vinove loze te jedna je od tri najzastupljenije sorte u vinogradarskom sortimentu Republike Hrvatske (Maletić i sur., 2015). Kako navode Maletić i sur. (2015), uzgoj 'Malvazije istarske' u Istri spominje se po prvi puta 1891. godine prilikom predstavljanja istarskih vina na izložbi vina u Zagrebu. Iako je danas druga najzastupljenija sorta na području Republike Hrvatske, širenje i uzgoj 'Malvazije istarske' tijekom 19. stoljeća tekao je prilično sporo, uglavnom zbog ustaljene tradicije uzgoja crnih sorata.



Slika 1. Grozd sorte 'Malvazija istarska' (*Vitis vinifera L.*) iz pokusnog vinograda Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču

Osim kao 'Malvazija istarska', ova sorta poznata je i pod sljedećim nazivima: Malvazija, Malvazija bijela, Malvasia istriana, Malvasia, Istarska Malvazija, Istrian Malvasia, Malvasia d'Istria, Malvasia bianca (Maletić i sur., 2015).

'Malvazija istarska' je danas u najvećoj mjeri zastupljena u podregiji Hrvatska Istra te zauzima nešto manje od 60% ukupnih vinogradarskih površina Istre, a osim u Hrvatskoj

uzgaja se u Sloveniji i Italiji (regija Friuli) (Maletić i sur. 2015). Ova sorta predstavlja gotovo kulturološki pojam kojim je definirana regija Istre (Herjavec, 2019). Na temelju podataka iz Vinogradarskog registra Agencije za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju (APPRRR, 2023) iz prosinca 2023. godine, sorta 'Malvazija istarska' u Hrvatskoj zauzima 1551,06 ha površine.

Dozrijeva u III. razdoblju, a karakterizira ju bujan rast i srednje visoka do visoka te redovita rodnost. Rezultira grožđem i vinom visoke kakvoće sa srednjim do visokim udjelima šećera u grožđu, što ovisi o položaju i uvjetima uzgoja (Maletić i sur. 2015). Vina proizvedena od grožđa iz priobalnog dijela Istre gdje prevladava tlo crvenica (*terra rossa*), karakterizira jača struktura, dok su vina s fliša (lapora) nježnijeg mirisa i strukture (Herjavec, 2019). Udio alkohola u vinu uobičajeno iznosi od 12 do 14 vol %, dok se ukupna kiselost vina obično kreće od 5,0 do 6,5 g/L (Maletić i sur. 2015). Herjavec, (2019) navodi kako su vina 'Malvazije istarske' okusom suha, srednje do jako alkoholna, ekstraktarna, puna te umjerene kiselosti. Prema Radeka i sur. (2008), vina ove sorte sadrže bogatu voćno-cvjetnu aromu koja varira ovisno o uvjetima proizvodnje.

Vina 'Malvazije istarske' 70-ih godina 20. stoljeća proizvodila su se fermentacijom i maceracijom masulja u nekontroliranim uvjetima, dajući vina lošije kvalitete, uglavnom intenzivno žute do smeđe boje, neharmoničnog mirisa i okusa te previsoke koncentracije alkohola. Ovakav način proizvodnje zamijenile su suvremenije tehnologije koje uključuju brzu preradu grožđa, primjenu pektolitičkih enzima, hladnu maceraciju te uporabu inoks spremnika, što je dovelo i do promjena u kakvoći vina (Herjavec, 2019).

3.2. Postavljanje pokusa i proizvodnja vina

Istraživanje je provedeno tijekom dvije uzastopne proizvodne godine, (2019. i 2020.), koristeći grožđe sorte 'Malvazija istarska' (*Vitis vinifera L.*), klon VCR4 iz pokusnog vinograda Instituta za poljoprivrodu i turizam u Poreču. Pokusni vinograd nalazi se na području vinogradarske podregije Hrvatska Istra, Vinogorje Zapadna Istra. Kolekcijski nasad 'Malvazije istarske' podignut je 2012. godine, na tlu crvenica. Pokusni trsovi 'Malvazije istarske' cijepljeni su na podlogu 420A, a uzgojni oblik je „jednokraki Guyot“.

Grožđe je brano ručno te je prerađeno u prostorima eksperimentalnog vinarskog podruma „Minivinifikacija“ Instituta za poljoprivrodu i turizam u istom danu, u obje godine istraživanja. Nakon standardnih postupaka muljanja i runjenja ukupno je postavljeno šest tretmana, od kojih je njih pet predstavljalo tretmane maceracije masulja različitih duljina trajanja i temperatura te jedan kontrolni tretman standardne, brze prerade grožđa, koji ne obuhvaća

maceraciju masulja. Svih šest pokusnih tretmana raspoređeno je u vinifikatore od nehrđajućeg čelika volumena 220 L i izvedeno u tri ponavljanja.

Postavljeni su sljedeći tretmani:

1. K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman)
2. CRIO - dvodnevna prefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C
3. M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C
4. M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C
5. M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C
6. M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C



Slika 2. Prikaz pojedinih procesa u proizvodnji vina sorte 'Malvazija istarska' primjenom maceracije masulja

Vinifikacija se odvijala u kontroliranim uvjetima, primjenom vinifikatora od nehrđajućeg čelika, opremljenih gornjim vratima s montiranim demontažnim potapačem masulja te donjim vratima, unutarnjim zračnim poklopcem, upravljačkim ormarićem za hlađenje te cjevovodima za hlađenje, dovod inertnog plina (dušik) i odvod ugljičnog dioksida stvorenog u fermentaciji.

Kontrolni tretman (K) postavio se na način da je nakon postupka muljanja i runjenja, izmuljano grožđe tretirano kalijevim metabisulfitom (AEB S.p.A., Brescia, Italija) u koncentraciji od 1g/hL i sredstvom Aromax (AEB) u koncentraciji 2 g/hL kako bi se zaštitilo od oksidacije. Potom je uslijedilo prešanje grožđa pri čemu je ukupni SO₂ namješten na 50 mg/L, a dobiveni se mošt podvrgnuo taloženju na temperaturi od 12 °C tijekom 48 sati uz dodatak pektolitičkog enzima (5 mL/hL) Endozym Aromatic (AEB). Nakon taloženja uslijedila je inokulacija selekcioniranim sojem kvasca *Saccharomyces cerevisiae* Fermol Arome Plus (AEB) u koncentraciji od 30 g/hL uz dodatak hranjiva za početak fermentacije Fermoplus Starter (AEB) u koncentraciji od 15 g/hL.

Ostali tretmani postavljeni su tako da su nakon muljanja/runjenja i homogenizacije dobivenog masulja, pokrenuti postupci maceracije različitih duljina trajanja: dva dana (CRI0), sedam dana (M7), četrnaest dana (M14), dvadeset jedan dan (M21) i četrdeset dva dana (M42). Masulji svih tretmana zaštićeni su od oksidacije dodatkom 5 g/L kalijevog metabisulfita (AEB) i 10 g/L Aromax-a (AEB). Na tretmanu CRI0 postavila se početna temperatura maceracije od 8 °C u trajanju od dva dana nakon čega je slijedilo prešanje masulja i taloženje na temperaturi od 12 °C tijekom 48 sati uz dodatak pektolitičkog enzima Endozym Aromatic (AEB) u koncentraciji od 5 mL/hL. Dobiveni mošt se nakon taloženja inokulirao selekcioniranim sojem kvasca *Saccharomyces cerevisiae* Fermol Arome Plus (AEB) (30 g/hL) i hranjivom za početak fermentacije Fermoplus Starter (AEB) (15 g/hL). U masulje ostalih tretmana maceracije, izvedenih na 16 °C (M7, M14, M21 i M42), dodan je pektolitički enzim Endozym Aromatic (AEB) (5 mL/hL) te je provedena inokulacija (30 g/hL) selekcioniranim sojem kvasca *Saccharomyces cerevisiae* (Fermol Arome Plus (AEB)) uz dodatak hranjiva za početak fermentacije Fermoplus Starter (AEB) (15 g/hL).

Kontrolirana alkoholna fermentacija svih tretmana odvijala se na temperaturi od 16 °C, a dinamika fermentacije praćena je refraktometrom i standardnim fizikalno-kemijskim analitičkim metodama (OIV, 2020b). Hrana za kvasce Fermoplus floral (AEB) dodana je tri dana nakon početka alkoholne fermentacije u koncentraciji od 20 g/hL te ponovno pred kraj fermentacije, ovisno o koncentraciji reducirajućih šećera, u koncentraciji od 10 g/hL.

Tijekom razdoblja maceracije provodilo se potapanje klobuka tri puta dnevno, pomoću demontažnog potapača masulja, bez pristupa kisika. Masulji tretmana maceracije prešani su redom nakon 2, 7, 14, 21 i 42 dana. Po prešanju masulja svakog tretmana maceracije, koncentracija slobodnog SO₂ namještena je na 20 mg/L. Korekcija kiseline provedena je primjenom mješavine vinske, jabučne i mliječne kiseline (TLM MIX Acid, AEB S.p.A,

Brescia, Italija) u koncentraciji od 1 mL/L kako bi se ukupna kiselost (izražena u g/L kao vinska) namjestila na 5,5 g/L.

Vina dobivenih tretmana odvojena su od taloga pretokom, a koncentracije slobodnog i vezanog SO₂ praćene su tijekom cijelog procesa proizvodnje vina te su korigirane na 30 mg/L slobodnog SO₂ nakon fermentacije, prije i poslije pretoka te prije uzorkovanja. Vina su sve do analiza čuvana u staklenim bocama tamno zelene boje volumena 750 mL, začepljene plutenim čepom, skladištena u uvjetima temperature vinskog podruma (15 – 17 °C) i zaštićene od izravne sunčeve svjetlosti i ekstremnih temperaturnih fluktuacija. Šest mjeseci nakon punjenja vina u boce provedene su fizikalno-kemijske i instrumentalne analize te senzorna analiza vina.

3.3. Analiza osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina

Analiza osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina provedena je standardnim metodama objavljenima od strane Međunarodne organizacije za vinovu lozu i vino (*International organisation of Vine and Wine*, OIV) (OIV, 2020b). U svim uzorcima vina određeni su sljedeći parametri: alkoholna jakost (volumni udio etanola), ukupni suhi ekstrakt, reducirajući šećeri, pepeo, ukupna kiselost (izražena kao vinska kiselina u g/L), hlapljiva kiselost (izražena kao octena kiselina u g/L) te pH-vrijednost. Slobodni i ukupni SO₂ također su određivani tijekom proizvodnje vina kako bi se po potrebi korigirala koncentracija slobodnog SO₂.

3.4. Analiza fenolnih spojeva

Fenolni spojevi u uzorcima vina analizirani su tehnikom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (engl. *High-Performance Liquid Chromatography*, HPLC) na uređaju Agilent Infinity 1260 opremljenim s G1311B kvarternom pumpom, G1329B automatskim uzorkivačem, G1316A odjeljkom za termostatiranje kolone, G4212B detektorom s nizom dioda (engl. *Diode Array Detector*, DAD) te fluorescencijskim detektorom (engl. *Fluorescence Detector*, FLD) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, SAD). Za identifikaciju i kvantifikaciju korišten je računalni program Agilent OpenLAB CDS ChemStation Edition, verzija 01.07.027 (Agilent Technologies). Analizirane su sljedeće skupine pojedinačnih fenolnih spojeva: hidroksicimetne i hidroksibenzojeve kiseline, flavonoli, flavanonoli, flavan-3-oli i stilbeni. Uzorci vina pripremljeni su za analizu fenolnih spojeva na način da su filtrirani kroz PTFE filtere (Chromafil Xtra, širina pora 0,45 µm, promjer 25 mm).

3.4.1. Hidroksicimetne i hidroksibenzojeve kiseline

Za analizu hidroksicimetnih i hidroksibenzojevih kiselina korištena je metoda razvijena od Crupi i sur. (2013) te modificirana od strane Pati i sur. (2014), a detaljno su je u svom radu opisali Lukić i sur. (2017b). Volumen uzorka od $10 \mu\text{L}$ injektiran je u kolonu Poroshell 120 EC-C18 ($150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$, veličina čestica $2,7 \mu\text{m}$) s istovrsnom pretkolonom ($5 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$, veličina čestica $2,7 \mu\text{m}$) (Agilent Technologies). Temperatura kolone tijekom analize održavana je na 26°C . Primijenjeno je gradijentno eluiranje pri čemu je eluens A bila 1 %-tna mravlja kiselina (voda : mravlja kiselina, 99 : 1, v/v), a eluens B čisti acetonitril. U metodi je korišten sljedeći program eluiranja: 0 min, 2 % B (protok $0,3 \text{ mL/min}$); 10 min, 13 % B ($0,3 \text{ mL/min}$); 25 min, 15 % B ($0,3 \text{ mL/min}$); 30 min, 22 % B ($0,3 \text{ mL/min}$); 46 min 22 % B ($0,3 \text{ mL/min}$); 47 min, 99 % B ($0,7 \text{ mL/min}$); 56 min 99 % B ($0,7 \text{ mL/min}$); 49 min, 2 % B ($0,7 \text{ mL/min}$); 64 min 2 % B ($0,7 \text{ mL/min}$); 65 min, 2 % B ($0,3 \text{ mL/min}$); 74 min 2 % B ($0,3 \text{ mL/min}$). Kromatogrami su bilježeni na valnim duljinama 280 nm (hidroksibenzojeve kiseline), 330 nm (hidroksicimetne kiseline) uz snimanje spektara u rasponu valnih duljina od 200 do 600 nm . Spojevi su identificirani usporedbom retencijskog vremena i UV/Vis spektara s retencijskim vremenima i UV/Vis spektrima standarda u standardnim otopinama. Kvantifikacija je provedena prema baždarnim krivuljama dobivenim analizom standardnih otopina fenolnih spojeva ili je provedeno semikvantitativno određivanje u slučaju kada su na raspolaganju bili samo kvalitativni standardi. Kemikalije za pripremu standardnih otopina nabavljene su od Sigma-Aldrich, Acros Organics (Geel, Belgija) i Extrasynthese (Genay, Francuska). *Cis*-izomeri hidroksicinamoiltartarata dobiveni su izlaganjem otopina trans-izomera u metanolu UV svjetlosti u trajanju od 4 sata. Korištena voda (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, SAD) i acetonitril (Sigma-Aldrich) bili su kromatografske čistoće, a mravlja kiselina analitičke čistoće (Sigma-Aldrich).

3.4.2. Flavan-3-oli

Za analizu flavan-3-ola korištena je metoda razvijena od strane Ćurko i sur. (2014). Volumen uzorka od $10 \mu\text{L}$ injektiran je u kolonu Zorbax ($250 \times 4,6 \text{ mm}$, veličina čestica $5 \mu\text{m}$) (Agilent Technologies) koja je održavana na temperaturi od 26°C tijekom analize. Eluens A bila 1 %-tna mravlja kiselina (voda : mravlja kiselina, 99 : 1, v/v), a eluens B acetonitril/mravlja kiselina (99 : 1, v/v). Primijenjena je brzina protoka od 1 mL/min . Program eluiranja bio je sljedeći: 3 % B izokratski 0 - 3 min, 3 - 5 % B linearno 3 - 14 min, 5 - 10 % B linearno 14 - 22 min, 10 - 14 % B linearno 22 - 26 min, 14 - 25 % B linearno 26 - 40 min, 25 - 100 % B linearno 40 - 41 min, 100% B izokratski 41 - 43 min, 100 - 3 % B linearno 43 - 44 min. Detekcija je provedena na DAD (280 nm) i FLD (uz valnu duljinu ekscitacije $\lambda_{\text{Ex}} = 280$ te valnu duljinu emisije $\lambda_{\text{Em}} = 320$) detektorima. Identifikacija flavan-3-ola provedena

je usporedbom retencijskog vremena spoja s retencijskim vremenom standarda. Kvantifikacija je provedena prema baždarnim krivuljama dobivenim analizom standardnih otopina flavan-3-ola. Kemikalije za pripremu standardnih otopina nabavljene su od Extrasynthese. Korištena voda (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, SAD) i acetonitril (Sigma-Aldrich) bili su kromatografske čistoće, a mravlja kiselina analitičke čistoće (Sigma-Aldrich)

3.4.3. Stilbeni

Analiza stilbena provedena je koristeći metodu koju su razvili Mark i sur. (2005). Volumen uzorka od 10 µL injektiran je u kolonu Zorbax (250 × 4,6 mm, veličina čestica 5 µm) (Agilent Technologies). Primijenjeno je gradijentno eluiranje pri čemu se kao eluens A koristio metanol : voda : octena kiselina (10 : 90 : 1, v/v), a kao eluens B metanol : voda : octena kiselina (90 : 10 : 1, v/v). Primijenjena je brzina protoka od 1,5 mL/min. U metodi je korišten sljedeći program eluiranja: 0 – 18 min od 0 % do 40 % B, 18 - 25 min od 40 % do 100 % B i 25 – 27 min do 100 % B. Detekcija je provedena na DAD-u (306 nm). Identifikacija stilbena provedena je usporedbom retencijskog vremena spoja s retencijskim vremenom standarda. Kvantifikacija je provedena prema baždarnim krivuljama dobivenim analizom standardnih otopina stilbena. Kemikalije za pripremu standardnih otopina nabavljene su od Extrasynthese. Korištena voda (Sigma-Aldrich), metanol (VWR Chemicals, Radnor, PA, SAD) i octena kiselina (VWR Chemicals) bili su kromatografske čistoće.

3.5. Analiza ukupnih fenola

Ukupni fenoli određeni su spektrofotometrijski na uređaju Cary 50 UV/Vis (Varian Inc., Harbour, CA, SAD) prema metodi Singleton i Rossi, (1965). U tikvici od 25 mL alikvotu uzorka (0,25 mL) dodano je 1,25 mL Folin-Ciocâlteu reagensa i 15 mL vode, a nakon 30 sekundi 5 mL Na₂CO₃ te deionizirana voda do oznake. Nakon 30 min očitana je apsorbancija na valnoj duljini 765 nm. Koncentracija je određena prema kalibracijskoj krivulji apsorbancija standardnih otopina galne kiseline i izražena u mg/L ekvivalenta galne kiseline. Rezultati se izražavaju kao ekvivalent galne kiseline (GAE mg/L). Korištene kemikalije za određivanje ukupnih fenola, Na₂CO₃ i Folin-Ciocâlteuov reagens nabavljene su od VWR Chemicals (Radnor, PA, SAD).

3.6. Određivanje antioksidacijske aktivnosti vina

3.6.1. FRAP metoda

FRAP (eng. *Ferric Reducing Antioxidant Power*) metoda antioksidacijske aktivnosti temelji se na redukciji bezbojnog kompleksa željezo (ZI) tripiridiltriazina (Fe³⁺-TPTZ) u fero formu (Fe²⁺) intenzivne plave boje (Benzie i Strain, 1996). Antioksidacijska aktivnost određuje se

spektrofotometrijski mjeranjem apsorbancije pri 593 nm. FRAP reagens pripremljen je dodavanjem acetatnog pufera, TPTZ i $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ u omjeru 10 : 1 : 1. U odmjernu tikvicu dodan je uzorak vina i FRAP reagens te je nakon 4 minute izmjerena apsorbancija pri 593 nm. Slijepa proba sadržavala je destiliranu vodu. Dobiveni rezultati izraženi su u mmol/L $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Za određivanje antioksidacijskog kapaciteta FRAP metodom korištene su hidroklorna kiselina (Carlo Erba, Rodano, Italy), natrijev acetat i 2,2'-azobis(2-metilpropiamidin) dihidroklorid (AAPH) (Acros Organics, Geel, Belgija), željezov(II) klorid heksahidrat POCh (Gliwice, Poljska), TPTZ [2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazin] (Alfa Aesar, Karlsruhe, Njemačka).

3.6.2. ORAC metoda

ORAC (eng. *Oxygen Radical Absorbance Capacity*) metoda temelji se na mjerenu aktivnosti interakcije dodanih slobodnih radikala s ostalim komponentama koje se nalaze u ispitivanom uzorku (Cao i sur., 1993). U ovom slučaju temelji se na mjerenu promjene intenziteta fluorescencije uzorka ekstrakta do koje dolazi zbog vezanja peroksil-radikal 32 producirajuće komponente kao što je 2,2-azobis(2-metilpropionamid)-dihidroklorid na strukturu prethodno dodane fluorescirajuće komponente, fluoresceina. Moguće prisutni antioksidativni spojevi u uzorku popravljaju oštećenja nastala vezivanjem peroksilradikala na molekulu fluoresceina te posljedično prolongiraju redukciju intenziteta fluorescencije. Mjerenje ORAC vrijednosti provedeno je spektrofluorometrijski na temperaturi 37 °C pri dvije valne duljine, $\lambda_{eks.} = 485$ nm i $\lambda_{em.} = 520$ nm (Mazor Jolić i sur., 2011). Dobiveni rezultati izraženi su u mmol/L TE. Kemikalije za određivanje antioksidacijskog kapaciteta ORAC metodom, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , fluorescein, 2,2-azobis(2-metilpropionamid)-dihidroklorida (AAPH), Trolox nabavljene su od Sigma-Aldrich.

3.7. Analiza vitamina

Vitamin C i vitamini B skupine analizirani su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) na uređaju Agilent 1100 (Agilent Technologies, Waldbronn, Njemačka) opremljenim DAD detektorom i jednostrukim kvadrupolnim detektorom mase opremljenim sučeljem za ionizaciju elektrosprejom (G1946D). Korištena je metoda preuzeta od Andrés-Lacueva i sur. (1998). Uzorci su filtrirani kroz celulozno-acetatne filtere (širina pora 0,45 µm, promjer 25 mm). Volumen uzorka od 20 µL injektiran je u kolonu Luna Phenomenex C18 (5 µm, 150 x 4,6 mm). Temperatura kolone održavana je na sobnoj temperaturi. Mobilna faza se sastojala od dva otapala: 0,025 % TFA u vodi (otapalo A) i acetonitrila (otapalo B). Uvjeti gradijenta su bili: 0 - 1 min, 100 % A; 1 - 4 min, 100 - 84 % A; 4 - 9 min, 84 % A; 9 - 9,1 min, 84 - 100 % A, 9,1 - 16 min, 100 % A. Brzina protoka postavljena je na 1 mL/min. Detekcija je provedena u rasponu 190 - 400 nm. Za

kvantifikaciju su korištene dvije valne duljine detekcije: 254 nm za tiamin, askorbinsku kiselinu, niacin i riboflavin te 280 nm za piridoksin. MS analiza je provedena korištenjem 0,1 % HCOOH (otapalo A) i acetonitrila (otapalo B). Uvjeti gradijenta su bili: 0 - 5 min, 100 % A; 5 - 6 min, 100 - 85 % A; 6 - 15 min, 85 % A; 15 - 15,1 min, 85 - 20 % A; 15,1-17 min, 20 % A; 17-17,1 min, 20 – 100 % A; 17,1 - 25 min, 100% A. Ubrizgan je volumen od 10 µL, a brzina protoka je postavljena na 0,6 mL/min. Parametri mase bili su: napon kapilare 4000 V, temperatura plina za sušenje 350 °C, protok plina (N2) 12 mL/min, u pozitivnom načinu rada. Provedena je identifikacija pet vitamina (B1, B2, B3, B6 i C) usporedbom s vremenima zadržavanja standarda i njihovim spektralnim svojstvima. Identificirani spojevi su kvantificirani metodom izravne kalibracije.

3.8. Analiza makroelemenata i mikroelemenata

Multielementarnom metodom određivanja elemenata ICP - OES (eng. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) određen je sadržaj makroelemenata i mikroelemenata u vinima. Za određivanje je korišten uređaj Optima DV 2000 (Perkin Elmer, Shelton, Connecticut, SAD) opremljen Meinhard komorama za raspršivanje, raspršivačima i peristaltičkim sustavom za uzorce. Korištena je metoda koju su razvili Larcher i Nicolini, (2001), a modificirali Taylor i sur. (2003). Radni uvjeti bili su sljedeći: brzina protoka plina plazme 15,0 L/min, pomoćnog plina 0,2 L/min i plina iz raspršivača 0,8 L/min, snaga radiofrekventnog generatora 1300 W. Interferencije matrice i nestabilnost plazme povezane s koncentracijom etanola u uzorcima vina reducirani su na sljedeći način: 4 mL 60 % HNO₃ dodano je u 50 mL vina i zatim zagrijavano u vodenoj kupelji na 90 - 95 °C dok se volumen ne smanji na približno 20 % kako bi se uklonio etanol. Ostatak uzorka je kvantitativno prebačen u odmjernu tikvicu i volumen je podešen na 50 mL s 2 % HNO₃ (Leder i sur., 2015). 2 %-tni HNO₃ dobiven razrjeđivanjem koncentriranog 60 % HNO₃ s ultračistom vodom (18 MΩ/cm) također je korišten za pripremu standardnih otopina. Navedenom metodom analizirane su standardne otopine i uzorci vina. Za identifikaciju pojedinih elemenata primijenjene su valne duljine koje su karakteristične za svaki element, a za kvantifikaciju je provedena integracija površine ispod pika s određenim brojem točaka integracije po piku. Analizirani elementi identificirani su korištenjem ICP - OES softvera WinLab 1.35 Perkin Elmer. Za potrebe analize primjenom ICP - OES sustava, reagensi (60 % HNO₃), standardi (Al, Cu, Fe, Mn, K, Ca, Mg i Na) i ultračista voda nabavljeni su od Mercka (Darmstadt, Njemačka).

3.9. Analiza hlapljivih spojeva arome vina

Hlapljivi spojevi arome izolirani su iz uzorka vina tehnikom mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (engl. *Solid-Phase Microextraction*, SPME) koristeći SPME vlakno od divinilbenzen-

karboksen-polidimetilsilosana (DVB-CAR-PDMS), prema metodi opisanoj u radu Lukić i Horvat, (2017). U staklenoj vijali od 10 mL pripremljeno je 4 mL uzorka. Uzorak je razrijeđen 4 puta, uz dodatak 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska) i 50 μL otopine unutarnjih standarda (2-oktanola u koncentraciji 0,84 mg/L vina za monoterpene, C_{13} -norizoprenoide i alkohole, metil-nonanoata u koncentraciji 0,82 mg/L vina za estere te heptanske kiseline u koncentraciji 2,57 mg/L za masne kiseline). Kondicioniranje je trajalo 15 minuta na temperaturi od 40 °C. Po završetku kondicioniranja provedena je ekstrakcija vršnih para pomoću DVB-CAR-PMS vlakna (Supelco, Bellefonte, PA, SAD) pri istoj temperaturi tijekom 40 min uz neprekidno miješanje magnetskom miješalicom (800 rpm). Po završetku ekstrakcije SPME vlakno je postavljeno u injektor plinskog kromatografa gdje je provedena desorpcija hlapljivih spojeva pri temperaturi od 248 °C tijekom 5 min (3 min bez cijepanja protoka plina nositelja).

Identifikacija i kvantifikacija je provedena korištenjem vezanog sustava plinskog kromatografa Varian 3900 - spektrometar masa Varian Saturn 2100 T s detektorom na principu ionske stupice (engl. *Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS*; Varian Inc., Harbor City, CA, SAD) i pomoću računalnog programa Star Chromatography Workstation, verzija 6.6 (Varian, Inc.). Korištena je kapilarna Rtx-WAX kolona (60 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm d.f.) (Restek, Bellefonte, PA, SAD). Temperaturni program zagrijavanja pećnice kolone bio je sljedeći: početna temperatura postavljena je na 40 °C te je nakon toga zagrijavana za 2 °C u minuti do 240 °C na kojoj je držana 10 min. Temperatura injektora bila je 245 °C, transfer linije 80 °C i ionske stupice 120 °C. Spektri su dobiveni elektronskom ionizacijom (EI, 70 eV) uz 1 s/scan, a raspon detekcije postavljen je za ione omjera mase i naboja 30 - 450. Plin nositelj bio je helij uz protok 1,2 mL/min. Kemikalije za pripremu standardnih otopina nabavljene su od tvrtki Merck (Darmstadt, Njemačka), Sigma-Aldrich i Fluka (Buchs, Švicarska). Standardne otopine pripremane su u modelnoj otopini vina koja je sadržavala 12 vol. % etanola, 5 g/L vinske kiseline, te je pH-vrijednost podešena na 3,2. Za dostupne standarde izrađene su kalibracijske krivulje na osnovi analize standardnih otopina. Linearni retencijski indeksi (relativni u odnosu prema retencijskim indeksima n-alkana od C10 do C28) izračunati su i uspoređeni s onima iz literature. Identifikacija spojeva provedena je usporedbom retencijskog vremena i spektara masa s onima čistih standarda u slučaju kad su bili dostupni te sa spektrima masa iz NIST05 biblioteke spektara. Za ostale spojeve provedeno je semikvantitativno određivanje te su koncentracije izražene kao ekvivalenti koncentracija spojeva slične kemijske strukture za koje su standardi bili dostupni, uz pretpostavku da je relativni faktor odziva bio jednak 1.

3.10. Senzorna analiza vina

Senzorna analiza vina provedena je šest mjeseci po završetku alkoholne fermentacije, a provelo ju je Povjerenstva za organoleptičko (senzorno) ispitivanje vina i jakih alkoholnih pića Instituta za poljoprivredu i turizam. Povjerenstvo je akreditirano od strane Hrvatske akreditacijske agencije u skladu s normom EN ISO/IEC 17025:2017 *Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija* (ISO/IEC 17025, 2017) za organoleptička (senzorna) ispitivanja vina metodom propisanom od strane Pravilnika o vinarstvu (Pravilnik o vinarstvu, 2022a). Pet iskusnih ocjenjivača Povjerenstva koji su sudjelovali u senzornoj analizi vina za potrebe provedbe ovog istraživanja, posjeduje višegodišnje iskustvo u ocjenjivanju vina 'Malvazije istarske' kao i vina drugih sorata te su članovi Hrvatskog vinogradarsko-vinarskog društva, certificirani i ovlašteni od strane Ministarstva poljoprivrede RH za službenu komercijalnu senzornu analizu vina pri stavljanju vina na tržiste.

Senzorna analiza vina provedena je u Sali za senzornu analizu u Institutu za poljoprivredu i turizam, u prostoriji opremljenoj prema ISO standardima (ISO 8589, 2007). Na početku senzorne analize ocjenjivači su uskladili svoje kriterije za intenzitete svojstava mirisa i okusa vina te ukupne vizualne, mirisne i okusne ocjene kušanjem dvaju uzoraka vina 'Malvazije istarske'. Uzorci vina ovog istraživanja, prethodno ohlađeni na 12 °C posluženi su u standardnim kodiranim čašama za degustaciju vina volumena 200 mL (ISO 3591, 1974) na sobnoj temperaturi (20 °C) nasumičnim redoslijedom.

Senzorna analiza vina ovog istraživanja provedena je primjenom O.I.V. metode 100 bodova (OIV, 2009) (Prilog 1) i metode kvantitativne deskriptivne analize (Crettenand, 1999) (Prilog 2). Kvantitativna deskriptivna analiza temelji se na ocjenjivanju intenziteta pojedinog senzornog svojstva vina korištenjem strukturirane skale s vrijednostima od 0 (svojstvo nije prisutno) do 10 bodova (svojstvo se intenzivno osjeti). O.I.V. metodom 100 bodova ocjenjivači su ocjenjivali vizualnu kategoriju te kategoriju mirisa i okusa vina te dodijelili određeni broj bodova ovisno o intenzitetu i kakvoći svojstava unutar pojedine kategorije. Ukupna ocjena analiziranih vina dobivena je zbrojem sveukupne sume dobivenih bodova po pojedinim kategorijama, a mogla je iznositi minimalno 40 do maksimalno 100 bodova.

3.11. Statistička obrada podataka

Za statističku obradu dobivenih podataka korišten je računalni programa Statistica, verzija 10.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, SAD). Provedena je jednosmjerna analiza varijance (ANOVA) i post-hoc analiza najmanjih značajnih razlika, tzv. Fischerov test (engl. Least Significant Difference, LSD) na razini značajnosti $p < 0,05$, kako bi se utvrdile razlike između srednjih vrijednosti ($n = 3$) koncentracija pojedinih kemijskih spojeva te razlike u intenzitetu

pojedinačnih senzornih svojstava vina pojedinih tretmana. Provedena je i multivarijatna analiza podataka, metodom analize glavnih sastavnica (engl. *Principal Component Analysis*, PCA) kako bi se utvrdilo grupiranje tretmana s obzirom na fenolni i aromatski sastav te sastav bioaktivnih spojeva vina. Pearsonov koeficijent korelacije (r) korišten je kako bi se utvrdio stupanj povezanosti između varijabli, u ovom slučaju između različitih skupina fenolnih spojeva i ukupnih fenola, različitih skupina fenolnih spojeva i antioksidacijske aktivnosti vina te različitih fizikalno-kemijskih parametara i senzornih svojstava vina.

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Osnovni fizikalno-kemijski sastav vina

Vrijednosti osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina sorte ‘Malvazija istarska’ prikazani su u Tablici 1 za 2019. godinu i Tablici 2 za 2020. godinu istraživanja. U 2019. godini, zabilježen je pad alkoholne jakosti u tretmanima maceracije pri 16 °C (M7, M14, M21 i M41), dok se tretman CRIOD nije značajno razlikovao od tretmana K u pogledu alkoholne jakosti te su u oba tretmana zabilježene značajno najviše vrijednosti alkoholne jakosti. Suprotno, u 2020. godini, alkoholna jakost nije se značajno razlikovala između tretmana.

Razlike su ustanovljene i za parametar ukupni suhi ekstrakt koji u obje godine istraživanja najviše koncentracije bilježi u tretmanu M7, dok su najniže koncentracije zabilježene u tretmanima K i CRIOD u 2019. godini te tretmanu K u 2020. godini. U 2019. godini, u tretmanu M7 zabilježene su najviše vrijednosti reducirajućih šećera dok su najniže zabilježene u tretmanu K. U 2020. godini, koncentracija reducirajućih šećera značajno je najviša bila u tretmanima CRIOD, M7 i M42, a najniža u tretmanu K. U obje godine istraživanja, u tretmanu M7 zabilježene su značajno najviše koncentracije ekstrakta bez reducirajućih šećera.

Vina su se značajno razlikovala i s obzirom na koncentraciju pepela. U 2019. godini najviša koncentracija pepela zabilježena je u tretmanima M7 i M14, a u 2020. godini u tretmanima M7 i M42. pH-vrijednost vina se u 2019. godini značajno razlikuje među tretmanima pa stoga tretman M7 pokazuje nižu pH-vrijednost od ostalih tretmana maceracije dok su najniže vrijednosti zabilježene u tretmanu K. U 2020. godini, u tretmanu CRIOD zabilježene su najniže vrijednosti pH koje se značajno razlikuju od svih ostalih tretmana osim tretmana M14.

U 2019. godini, koncentracije ukupne kiselosti razlikovale su se značajno među tretmanima, a najviše vrijednosti zabilježene su u tretmanima K, M7 i M42 dok su najniže vrijednosti zabilježene u tretmanima CRIOD, M14 i M21. U 2020. godini, najviše koncentracije ukupne kiselosti zabilježene su u tretmanima M7 i M14, a najniže u tretmanu K. Najviše koncentracije hlapljive kiselosti u 2019. godini zabilježene su u tretmanima M7, M21 i M42, a najniže u tretmanima K, CRIOD i M14. U 2020. godini, najviše vrijednosti hlapljive kiselosti zabilježene su u tretmanu M14, M21 i M42, a najniže u tretmanu K i M7.

Tablica 1. Vrijednosti osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Fizikalno-kemijski parametar	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Stvarni alkohol (%vol)	12,69 ± 0,07 ^a	12,65 ± 0,03 ^a	11,74 ± 0,08 ^b	11,69 ± 0,08 ^b	11,68 ± 0,08 ^b	11,63 ± 0,05 ^b
Ukupni suhi ekstrakt (g/L)	19,90 ± 0,11 ^d	20,04 ± 0,35 ^d	22,60 ± 0,015 ^a	21,83 ± 0,25 ^b	20,73 ± 0,12 ^c	21,67 ± 0,12 ^b
Reducirajući šećeri (g/L)	1,8 ± 0,06 ^e	2,2 ± 0,02 ^{cd}	2,7 ± 0,06 ^a	2,4 ± 0,06 ^b	2,1 ± 0,06 ^d	2,3 ± 0,06 ^c
Ekstrakt bez reducirajućih šećera (g/L)	17,13 ± 0,06 ^d	16,84 ± 0,35 ^d	18,93 ± 0,06 ^a	18,40 ± 0,30 ^b	17,60 ± 0,10 ^c	18,43 ± 0,06 ^b
Pepeo (g/L)	2,71 ± 0,05 ^c	2,84 ± 0,06 ^{bc}	3,11 ± 0,08 ^a	3,13 ± 0,015 ^a	2,88 ± 0,21 ^{bc}	2,91 ± 0,03 ^b
pH	3,48 ± 0,02 ^c	3,60 ± 0,07 ^a	3,55 ± 0,02 ^b	3,62 ± 0,02 ^a	3,62 ± 0,02 ^a	3,63 ± 0,02 ^a
Ukupna kiselost kao vinska (g/L)	5,0 ± 0,02 ^{ab}	4,4 ± 0,36 ^c	5,4 ± 0,12 ^a	4,4 ± 0,06 ^c	4,6 ± 0,29 ^{bc}	5,0 ± 0,40 ^{ab}
Hlapiva kiselost kao octena (g/L)	0,44 ± 0,04 ^b	0,42 ± 0,10 ^b	0,53 ± 0,25 ^{ab}	0,48 ± 0,11 ^b	0,60 ± 0,21 ^{ab}	0,85 ± 0,33 ^a

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$);

Tablica 2. Vrijednosti osnovnog fizikalno-kemijskog sastava vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Fizikalno-kemijski parametar	Tretman					
	K	CARIO	M7	M14	M21	M42
Stvarni alkohol (%vol)	12,80 ± 0,03 ns	12,81 ± 0,03 ns	12,81 ± 0,08 ns	12,83 ± 0,08 ns	12,85 ± 0,12 ns	12,82 ± 0,18 ns
Ukupni suhi ekstrakt (g/L)	19,40 ± 0,09 ^d	23,83 ± 0,47 ^{bc}	25,73 ± 0,38 ^a	23,33 ± 0,31 ^c	23,7 ± 0,26 ^{bc}	24,17 ± 0,15 ^b
Reducirajući šećeri (g/L)	1,8 ± 0,09 ^c	3,2 ± 0,32 ^{ab}	3,3 ± 0,06 ^a	2,9 ± 0,17 ^b	2,8 ± 0,15 ^b	3,1 ± 0,21 ^{ab}
Ekstrakt bez reducirajućih šećera (g/L)	16,6 ± 0,09 ^e	19,7 ± 0,15 ^{cd}	21,4 ± 0,36 ^a	19,4 ± 0,21 ^d	19,9 ± 0,15 ^{bc}	20,0 ± 0,12 ^b
Pepeo (g/L)	2,64 ± 0,03 ^d	3,05 ± 0,06 ^b	3,28 ± 0,03 ^a	2,85 ± 0,03 ^c	3,04 ± 0,02 ^b	3,27 ± 0,03 ^a
pH	3,53 ± 0,02 ^a	3,43 ± 0,14 ^b	3,58 ± 0,03 ^a	3,52 ± 0,02 ^{ab}	3,54 ± 0,02 ^a	3,60 ± 0,09 ^a
Ukupna kiselost kao vinska (g/L)	4,7 ± 0,09 ^d	5,3 ± 0,09 ^b	5,5 ± 0,09 ^a	5,5 ± 0,12 ^a	5,2 ± 0,09 ^b	5,0 ± 0,09 ^c
Hlapiva kiselost kao octena (g/L)	0,37 ± 0,03 ^c	0,49 ± 0,1 ^b	0,36 ± 0,02 ^c	0,60 ± 0,09 ^{ab}	0,62 ± 0,07 ^a	0,52 ± 0,02 ^{ab}

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CARIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$); ns – razlika nije statistički značajna.

4.2. Fenolni spojevi

Rezultati analize fenolnih spojeva u vinima sorte 'Malvazija istarska' prikazani su u Tablici 3 za 2019. godinu i Tablici 4 za 2020. godinu. U vinima svih tretmana detektirane su sljedeće skupine fenolnih spojeva: ne-flavonoidni (hidroksibenzojeve kiseline, hidroksicimetne kiseline i stilbeni) i flavonoidni fenolni spojevi (flavanoli, flavanonoli i flavan-3-oli). U vinima iz berbe 2019. i 2020. detektirane su sljedeće hidroksibenzojeve kiseline (HBK): galna, protokatehinska, *p*-hidroksibenzojeva i siringinska kiselina te sljedeće hidroksicimetne kiseline (HCK): *cis*-kaftarinska, *trans*-kaftarinska, kafeinska, *p*-kumarinska i ferulinska kiselina. Najviše koncentracije HBK zabilježene su u tretmanu M42, dok su u vinima tretmana K zabilježene najniže koncentracije svi detektirani HBK u obje godine istraživanja. Također, u obje godine istraživanja, značajno najviša koncentracija galne kiseline u odnosu na vina ostalih tretmana zabilježena je u tretmanu M42. Protokatehinska kiselina u obje godine istraživanja postigla je najviše koncentracije u tretmanima maceracije, osobito u tretmanima maceracije od 7 do 42 dana u 2019. te od 14 do 42 dana u 2020. godini, dok su najniže koncentracije zabilježene u tretmanu K. Najviša koncentracija *p*-hidroksibenzojeve kiseline zabilježena je u vinima tretmana M42 obje godine istraživanja, a tretman K ostvario je najniže vrijednosti. Siringinska kiselina je u obje godine istraživanja najnižu koncentraciju postigla u kontrolnom tretmanu (K). Najviše koncentracije siringinske kiseline zabilježene su u tretmanu M7 u 2019. godini dok su u sljedećoj godini najviše koncentracije uočene u tretmanu M42.

Najviše koncentracije većine HCK u 2019. godini zabilježene su u vinu tretmana CRIO, iako promatrajući sumu HCK, značajno najviše vrijednosti zabilježene su u vinima tretmana M7 u obje godine istraživanja. Na sumu HCK najviše je utjecala *trans*-kaftarinska kiselina koja je i najviše zastupljena od svih detektiranih HCK u obje godine. Najviše vrijednosti *trans*-kaftarinske kiseline zabilježene su u tretmanu M7 u obje godine istraživanje. *Cis*- izomer kaftarinske kiseline u 2019. godini najviše koncentracije bilježi u tretmanu CRIO, dok se u 2020. godini jedino tretmani M14 i M21 razlikuju od ostalih tretmana te bilježe nešto niže koncentracije ovog spoja. Najviše koncentracije kafeinske kiseline zabilježene su u tretmanu CRIO u 2019. godini istraživanja, dok u 2020. godini najviše vrijednosti bilježi vino tretmana K. U tretmanima maceracije CRIO, M7 i M14 zabilježene su najviše koncentracije *p*-kumarinske kiseline u 2019. godini, dok su u 2020. godini najviše koncentracije zabilježene u vinima tretmana M7 i M42. Najviše vrijednosti ferulinske kiseline u 2019. godini zabilježene su u tretmanu CRIO, dok u sljedećoj godini tretman M7 bilježi najveću koncentraciju ovog spoja.

Od skupine flavonola detektiran je jedino kvercetin koji je najviše koncentracije dosegao u tretmanima maceracije na 16 °C i to u 2019. godini u tretmanima M7, M14 i M42, a u 2020.

godini u tretmanima M7, M14, M21 i M42. Tretmani su se u obje godine značajno razlikovali i prema koncentraciji jedinog detektiranog flavanonola, taksifolina, koja je bila najviša u tretmanu M14 u 2019. godini, te tretmanu M7 u 2020. godini.

U skupini flavan-3-ola detektirani su sljedeći spojevi: (+)-katehin, (-)-epikatehin, procijanidin B1, procijanidin B2, procijanidin B3, i procijanidin C1. Najviše koncentracije ukupnih flavan-3-ola u obje godine istraživanja zabilježene su u M42, a u 2019. i u tretmanu M14. Najniže koncentracija flavan-3-ola u 2019. godini zabilježene su u tretmanima K i CRIO, a u 2020. godini samo u tretmanu K. Tretmani maceracije u trajanju od 7,14, 21 i 42 dana (M7, M14, M21 i M42) ostvarili su najviše koncentracije (+)-catehina u 2019. godini, koje su značajno više od onih zabilježenih u tretmanima K i CRIO, između kojih nije bilo razlike. U 2020. godini, najviše koncentracije (+)-catehina zabilježene su u tretmanima M7, M21 i M42, a značajno najniža koncentracija ovog spoja zabilježena je u kontrolnom tretmanu. U slučaju (-)-epikatehina, u obje godine istraživanja najviše koncentracije zabilježene su u tretmanu M42, a najniže u tretmanima K i CRIO. U obje godine, koncentracije procijanidina B1 bile su najviše u svim tretmanima maceracije pri 16 °C (M7, M14, M21 i M42) i to u obje godine istraživanja, dok se tretman CRIO nije značajno razlikovao od kontrolnog tretmana (K). Tretman M42 ostvario je najviše koncentracije procijanidina B2, te najniže u tretmanima K i CRIO, u obje godine istraživanja. U slučaju procijanidina B3, uočeno je različito kretanje koncentracija u berbi 2019. i 2020. U 2019. godini najviše vrijednosti ovog flavan-3-ola zabilježene u tretmanu M42, a u sljedećoj godini se koncentracije u tretmanima K, CRIO, M7 i M42 nisu razlikovale značajno ali pokazuju značajno više vrijednosti koncentracija od ostalih tretmana, odnosno tretmana M14 i M21. U obje godine, najviše zabilježene koncentracije procijanidina C1 zabilježene su u tretmanu M42.

Iz skupine stilbena detektirani su *cis*-piceid, *trans*-piceatanol i *trans*-resveratrol. *Trans*-piceid nije detektiran ni u jednoj godini istraživanja. Koncentracija *cis*-piceida u 2019. godini bila je najviša u tretmanima M7, M14 i M21, a u 2020. godini u tretmanu M21. U 2019. godini, najviša koncentracija *trans*-piceatanola zabilježena je u tretmanima M7 i M14, dok je u 2020. godini najviša koncentracija zabilježene u tretmanu M42. U 2019. godini nisu zabilježene značajne razlike između tretmana u koncentraciji *trans*-resveratrola, dok su u 2020. godini najviše koncentracije *trans*-resveratrola zabilježene u tretmanima CRIO, M7 i M21. Promatrajući sumu stilbena obje godine istraživanja, uočeno je kako je u berbi 2019. najviša koncentracija stilbena zabilježene u tretmanima M7, M14 i M21, a u berbi 2020. u tretmanu M21.

Tablica 3. Koncentracije fenolnih spojeva (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Fenolni spojevi (mg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Hidroksibenzojeve kiseline (HBK)						
galna kiselina	0,82 ± 0,21 ^f	1,88 ± 0,11 ^e	4,16 ± 0,07 ^d	6,66 ± 0,19 ^b	6,27 ± 0,14 ^c	8,63 ± 0,37 ^a
protokatehinska kiselina	1,12 ± 0,02 ^c	2,04 ± 0,19 ^b	2,47 ± 0,15 ^a	2,47 ± 0,08 ^a	2,49 ± 0,04 ^a	2,40 ± 0,10 ^a
p-hidroksi-benzojeva kiselina	0,35 ± 0,02 ^d	0,51 ± 0,02 ^b	0,38 ± 0,03 ^c	0,49 ± 0,02 ^b	0,51 ± 0,02 ^b	0,57 ± 0,02 ^a
siringinska kiselina	0,32 ± 0,02 ^e	0,51 ± 0,02 ^d	0,68 ± 0,02 ^a	0,63 ± 0,02 ^b	0,58 ± 0,02 ^c	0,59 ± 0,02 ^c
Σ HBK	2,61 ± 0,23 ^f	4,94 ± 0,27 ^e	7,69 ± 0,12 ^d	10,25 ± 0,19 ^b	9,85 ± 0,13 ^c	12,18 ± 0,32 ^a
Hidroksicimetne kiseline (HCK)						
cis-kaftarinska kiselina	0,30 ± 0,04 ^c	0,64 ± 0,04 ^a	0,49 ± 0,12 ^b	0,41 ± 0,12 ^{bc}	0,39 ± 0,11 ^{bc}	0,30 ± 0,06 ^c
trans-kaftarinska kiselina	3,84 ± 0,32 ^e	13,87 ± 0,54 ^d	31,25 ± 0,34 ^a	28,21 ± 1,19 ^b	15,94 ± 0,92 ^c	13,28 ± 0,49 ^d
kafeinska kiselina	2,59 ± 0,05 ^c	3,96 ± 0,09 ^a	2,68 ± 0,04 ^{bc}	2,90 ± 0,09 ^b	2,00 ± 0,23 ^d	2,86 ± 0,15 ^b
p-kumarinska kiselina	1,41 ± 0,06 ^b	1,80 ± 0,04 ^a	1,70 ± 0,11 ^a	1,64 ± 0,16 ^a	1,07 ± 0,05 ^c	1,18 ± 0,02 ^c
ferulinska kiselina	1,00 ± 0,03 ^c	1,18 ± 0,02 ^a	1,10 ± 0,03 ^b	1,09 ± 0,06 ^b	0,89 ± 0,02 ^d	0,91 ± 0,02 ^d
Σ HCK	9,14 ± 0,25 ^e	21,46 ± 0,67 ^c	37,22 ± 0,35 ^a	34,25 ± 1,36 ^b	20,29 ± 1,09 ^c	18,52 ± 0,46 ^d
Flavonoli						
kvercetin	0,13 ± 0,02 ^d	0,19 ± 0,03 ^{cd}	1,02 ± 0,35 ^a	0,71 ± 0,41 ^{ab}	0,49 ± 0,2 ^{bcd}	0,60 ± 0,13 ^{abc}
Flavanonoli						
taksifolin	0,29 ± 0,04 ^e	0,87 ± 0,02 ^d	1,02 ± 0,02 ^{bc}	1,12 ± 0,03 ^a	0,99 ± 0,03 ^c	1,03 ± 0,02 ^b
Flavan-3-oli						
procijanidin B1	0,60 ± 0,16 ^b	0,99 ± 0,35 ^b	5,12 ± 2,46 ^a	5,11 ± 2,43 ^a	4,74 ± 1,5 ^a	6,07 ± 0,75 ^a

Nastavak tablice 3.

Fenolni spojevi (mg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
procijanidin B3	1,92 ± 0,26 ^b	1,89 ± 0,24 ^b	1,24 ± 0,33 ^c	1,69 ± 0,26 ^b	1,76 ± 0,12 ^b	3,11 ± 0,16 ^a
(+)-catehin	1,51 ± 0,61 ^b	4,54 ± 1,59 ^b	12,24 ± 3,67 ^a	14,69 ± 4,20 ^a	12,34 ± 2,07 ^a	15,33 ± 0,78 ^a
procijanidin B2	0,02 ± 0,02 ^c	0,14 ± 0,08 ^c	1,17 ± 0,56 ^b	1,74 ± 0,88 ^b	1,73 ± 0,62 ^b	3,13 ± 0,51 ^a
(-)epikatehin	1,61 ± 0,62 ^d	3,54 ± 0,96 ^d	13,00 ± 2,83 ^c	21,23 ± 4,38 ^b	18,41 ± 1,84 ^b	27,46 ± 1,13 ^a
procijanidin C1	0,16 ± 0,02 ^b	0,18 ± 0,02 ^b	0,23 ± 0,05 ^b	0,19 ± 0,04 ^b	0,23 ± 0,08 ^b	0,37 ± 0,09 ^a
Σ Flavan-3-ola	5,81 ± 1,55 ^c	11,27 ± 3,18 ^c	33,00 ± 9,88 ^b	44,65 ± 11,99 ^{ab}	39,20 ± 5,87 ^b	55,47 ± 3,27 ^a
Stilbeni						
trans-piceid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
piceatanol	0,07 ± 0,02 ^c	0,08 ± 0,02 ^c	0,11 ± 0,02 ^a	0,10 ± 0,02 ^{ab}	0,08 ± 0,02 ^{bc}	0,07 ± 0,02 ^c
resveratrol	0,08 ± 0,02 ns	0,09 ± 0,02 ns	0,16 ± 0,11 ns	0,14 ± 0,05 ns	0,09 ± 0,02 ns	0,10 ± 0,02 ns
cis-piceid	0,15 ± 0,02 ^c	0,16 ± 0,03 ^b	0,16 ± 0,02 ^{ab}	0,17 ± 0,02 ^a	0,17 ± 0,02 ^{ab}	0,15 ± 0,02 ^c
Σ Stilbena	0,30 ± 0,02 ^c	0,33 ± 0,03 ^{bc}	0,44 ± 0,11 ^a	0,42 ± 0,05 ^{ab}	0,34 ± 0,04 ^{abc}	0,31 ± 0,04 ^c

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$). ns – razlika nije statistički značajna; n.d. – nije detektirano.

Tablica 4. Koncentracije fenolnih spojeva (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Fenolni spojevi (mg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Hidroksibenzojeve kiseline (HBK)						
galna kiselina	1,10 ± 0,05 ^e	3,62 ± 0,06 ^d	6,15 ± 0,60 ^c	5,99 ± 0,06 ^c	7,01 ± 0,87 ^b	9,93 ± 0,10 ^a
protokatehinska kiselina	0,47 ± 0,05 ^d	1,76 ± 0,09 ^{bc}	1,62 ± 0,07 ^c	1,94 ± 0,14 ^{ab}	2,15 ± 0,23 ^a	2,08 ± 0,02 ^a
p-hidroksi-benzojeva kiselina	0,37 ± 0,02 ^e	0,53 ± 0,05 ^{cd}	0,48 ± 0,02 ^d	0,59 ± 0,04 ^{bc}	0,63 ± 0,02 ^b	0,87 ± 0,08 ^a
siringinska kiselina	0,43 ± 0,02 ^d	0,61 ± 0,02 ^c	1,81 ± 0,03 ^b	0,70 ± 0,05 ^c	0,69 ± 0,03 ^c	2,65 ± 0,14 ^a
Σ HBK	2,37 ± 0,04 ^e	6,52 ± 0,08 ^d	10,06 ± 0,63 ^{bc}	9,23 ± 0,11 ^c	10,48 ± 1,08 ^b	15,53 ± 0,12 ^a
Hidroksicimetne kiseline (HCK)						
cis-kaftarinska kiselina	0,23 ± 0,05 ^a	0,25 ± 0,04 ^a	0,24 ± 0,02 ^a	0,14 ± 0,02 ^b	0,14 ± 0,04 ^b	0,20 ± 0,02 ^a
trans-kaftarinska kiselina	3,36 ± 0,80 ^d	12,91 ± 4,06 ^c	38,28 ± 4,93 ^a	30,78 ± 0,32 ^b	31,85 ± 2,30 ^b	28,07 ± 0,57 ^b
kafeinska kiselina	4,61 ± 0,38 ^a	3,18 ± 0,32 ^c	3,88 ± 0,05 ^b	2,75 ± 0,02 ^c	2,92 ± 0,36 ^c	3,76 ± 0,17 ^b
p-kumarinska kiselina	1,18 ± 0,03 ^b	0,87 ± 0,02 ^d	1,29 ± 0,02 ^a	0,67 ± 0,02 ^e	1,00 ± 0,10 ^c	1,32 ± 0,04 ^a
ferulinska kiselina	0,90 ± 0,05 ^c	0,94 ± 0,03 ^c	1,31 ± 0,02 ^a	0,74 ± 0,02 ^d	1,09 ± 0,15 ^b	1,01 ± 0,02 ^{bc}
Σ HCK	10,28 ± 0,47 ^d	18,15 ± 3,85 ^c	45,01 ± 4,91 ^a	35,08 ± 0,32 ^b	37,01 ± 2,78 ^b	34,36 ± 0,72 ^b
Flavonoli						
kvercetin	0,16 ± 0,02 ^c	0,34 ± 0,1 ^{bc}	0,81 ± 0,12 ^{abc}	0,95 ± 0,23 ^{ab}	0,77 ± 0,08 ^{abc}	1,34 ± 0,89 ^a
Flavanonoli						
taksifolin	0,19 ± 0,02 ^d	0,57 ± 0,04 ^c	1,53 ± 0,02 ^a	1,11 ± 0,02 ^b	1,13 ± 0,02 ^b	0,54 ± 0,02 ^c
Flavan-3-oli						
procijanidin B1	0,81 ± 0,09 ^b	1,91 ± 0,35 ^b	7,63 ± 1,85 ^a	7,49 ± 0,07 ^a	8,12 ± 1,17 ^a	8,25 ± 1,04 ^a

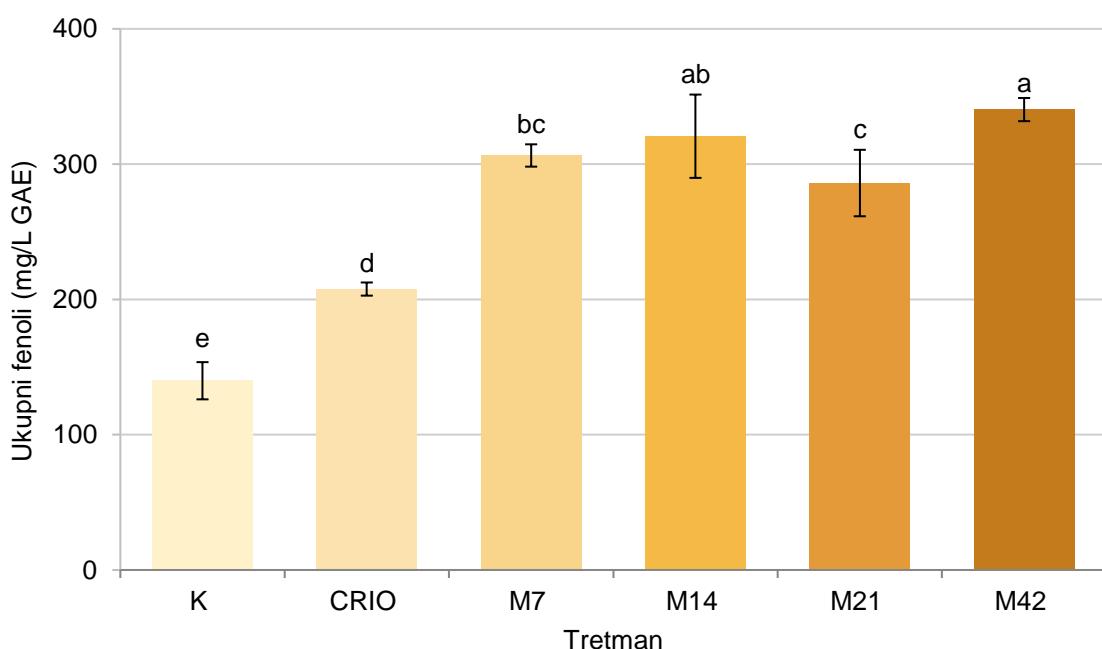
Nastavak tablice 4.

Fenolni spojevi (mg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
procijanidin B3	2,54 ± 0,12 ^{ab}	2,55 ± 0,02 ^{ab}	2,74 ± 0,23 ^{ab}	1,83 ± 0,02 ^c	2,43 ± 0,37 ^b	2,85 ± 0,32 ^a
(+)-catehin	1,60 ± 0,09 ^d	5,87 ± 0,67 ^c	15,61 ± 1,42 ^{ab}	13,54 ± 0,21 ^b	14,7 ± 2,06 ^{ab}	16,31 ± 1,34 ^a
procijanidin B2	0,47 ± 0,02 ^d	0,92 ± 0,11 ^d	2,47 ± 0,45 ^c	3,14 ± 0,09 ^b	3,66 ± 0,35 ^b	4,99 ± 0,55 ^a
(-)epikatehin	0,33 ± 0,02 ^d	0,99 ± 0,13 ^d	4,13 ± 0,44 ^c	4,32 ± 0,09 ^c	5,27 ± 0,77 ^b	7,89 ± 0,65 ^a
procijanidin C1	0,25 ± 0,02 ^d	0,25 ± 0,02 ^d	0,42 ± 0,07 ^c	0,50 ± 0,02 ^b	0,53 ± 0,02 ^b	0,76 ± 0,03 ^a
Σ Flavan-3-ola	6,02 ± 0,33 ^d	12,49 ± 1,25 ^c	33,00 ± 4,43 ^b	30,82 ± 0,18 ^b	34,72 ± 4,59 ^b	41,04 ± 3,89 ^a
Stilbeni						
trans-piceid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
piceatanol	0,04 ± 0,02 ^b	0,03 ± 0,02 ^c	0,04 ± 0,02 ^{bc}	0,02 ± 0,02 ^d	0,04 ± 0,02 ^b	0,04 ± 0,03 ^a
resveratrol	0,28 ± 0,02 ^b	0,39 ± 0,12 ^{ab}	0,55 ± 0,06 ^a	0,36 ± 0,09 ^b	0,37 ± 0,16 ^{ab}	0,37 ± 0,09 ^b
cis-piceid	0,28 ± 0,02 ^e	0,34 ± 0,03 ^e	0,89 ± 0,08 ^d	1,34 ± 0,02 ^b	2,00 ± 0,12 ^a	1,09 ± 0,1 ^c
Σ Stilbena	0,59 ± 0,02 ^d	0,76 ± 0,1 ^d	1,47 ± 0,05 ^c	1,74 ± 0,09 ^b	2,42 ± 0,26 ^a	1,5 ± 0,12 ^c

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$). ns – razlika nije statistički značajna; n.d. – nije detektirano.

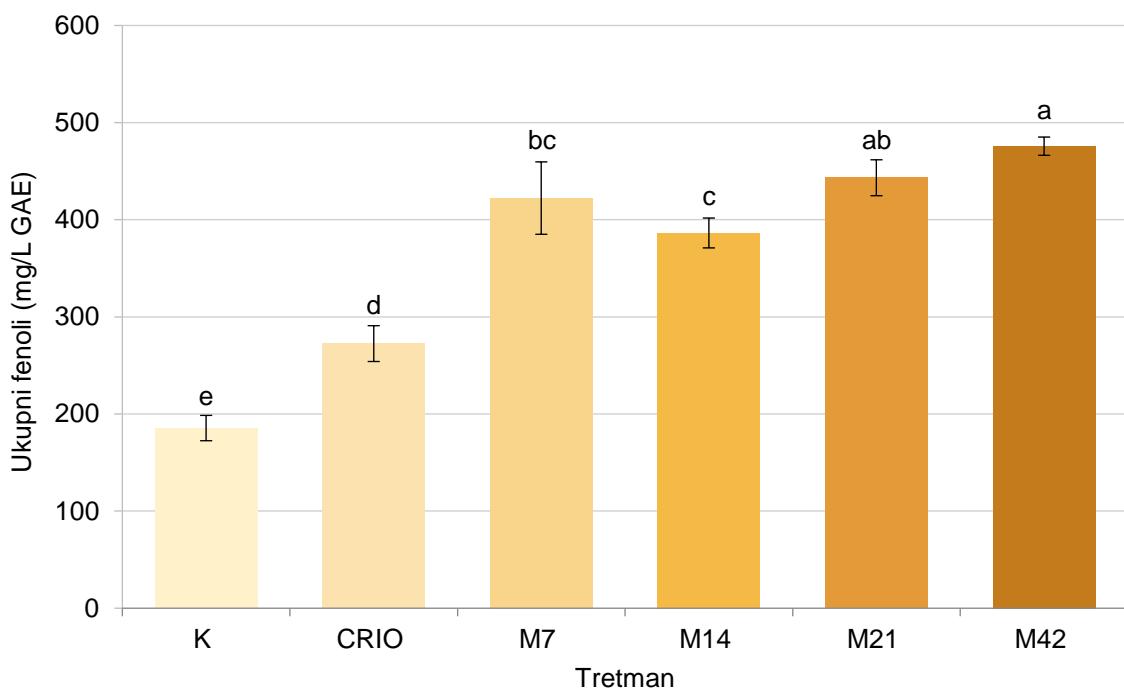
4.3. Ukupni fenoli

Koncentracije ukupnih fenola (izražene kao ekvivalenti mg/L galne kiseline) u tretmanima u 2019. i 2020. godini prikazane su u Grafikonu 1, odnosno Grafikonu 2. Vina svih promatranih tretmana značajno su se razlikovala u pogledu koncentracije ukupnih fenola u odnosu na vino kontrolnog tretmana (K), u obje godine istraživanja. U 2019. godini, koncentracija ukupnih fenola kretala se od 139 mg/L u K tretmanu do 340 mg/L u tretmanu M42. U vinima dobivenim tretmanima produljenih posligefermentacijskih maceracija, M14 i M42, zabilježen je najveći porast u koncentraciji ukupnih fenola u odnosu na vino tretmana K. U slučaju tretmana M21 zabilježene su nešto niže koncentracije ukupnih fenola u odnosu na vina M14 i M42 tretmana. U vinima iz berbe 2020. zabilježene su više koncentracije ukupnih fenola u odnosu na berbu 2019., a kretale su se od 185 mg/L u vinima tretmana K do 475 mg/L u vinima tretmana M42. U 2020. godini, uočen je pad u koncentraciji ukupnih fenola u vinu tretmanu M14 u odnosu na M7, dok tretman M21 bilježi značajan rast te se ne razlikuje značajno od tretmana M42.



Grafikon 1. Koncentracija ukupnih fenola (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena posligefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena posligefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerana ANOVA; LSD test, $p < 0,05$).



Grafikon 2. Koncentracija ukupnih fenola (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRI0 - dvodnevna prefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna prodljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna prodljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$).

Pearsonovi koeficijenti korelaciije (r) za utvrđivanje povezanosti između ukupnih fenola i različitih skupina fenolnih spojeva prikazani su u Tablici 5 za 2019. i 2020. godinu. Koeficijenti korelaciije pokazali su visoku pozitivnu i statistički značajnu korelaciju između ukupnih fenola i skupina fenolnih spojeva u obje godine istraživanja.

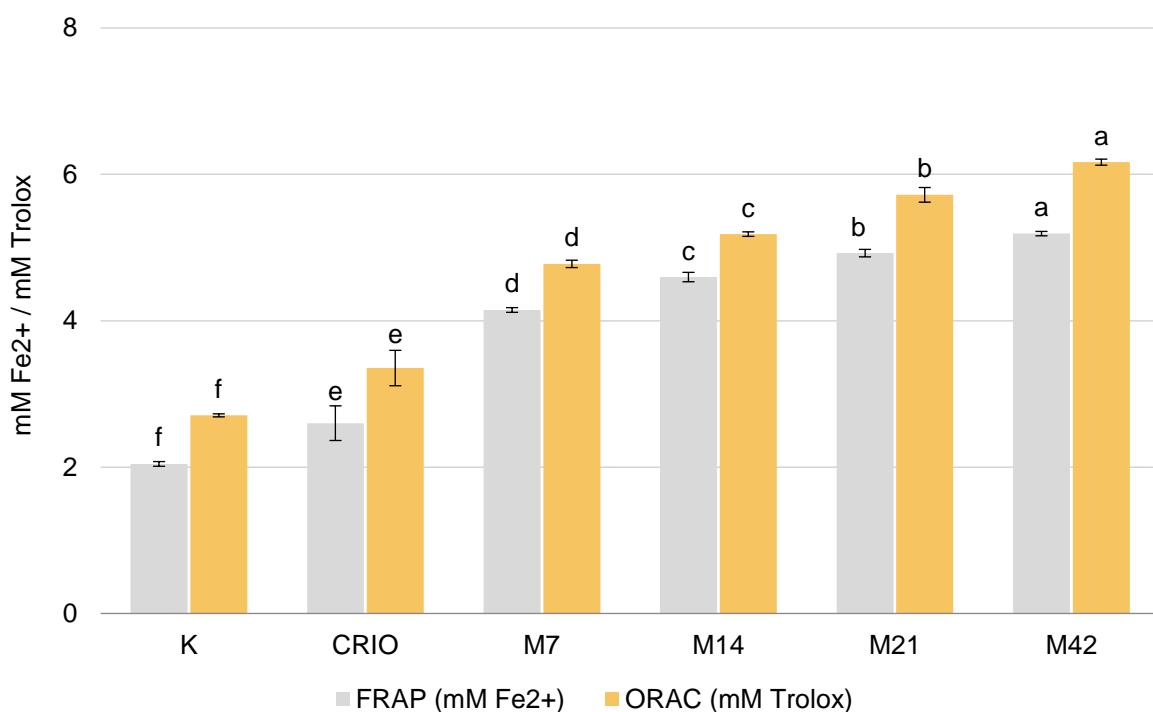
Tablica 5. Koeficijenti korelaciije (r) ukupnih fenola i skupina fenolnih spojeva u vinima sorte 'Malvazija istarska' berbe 2019. i 2020.

r ($p < 0,05$)		Σ HBK	Σ HCK	Σ flavan-3-oli	Σ stilbeni
berba 2019.	Ukupni fenoli	0,93*	0,64*	0,93*	0,47*
		0,92*	0,90*	0,98*	0,79*

Oznaka * predstavlja statistički značajnu korelaciju pri razini značajnosti $p < 0,05$

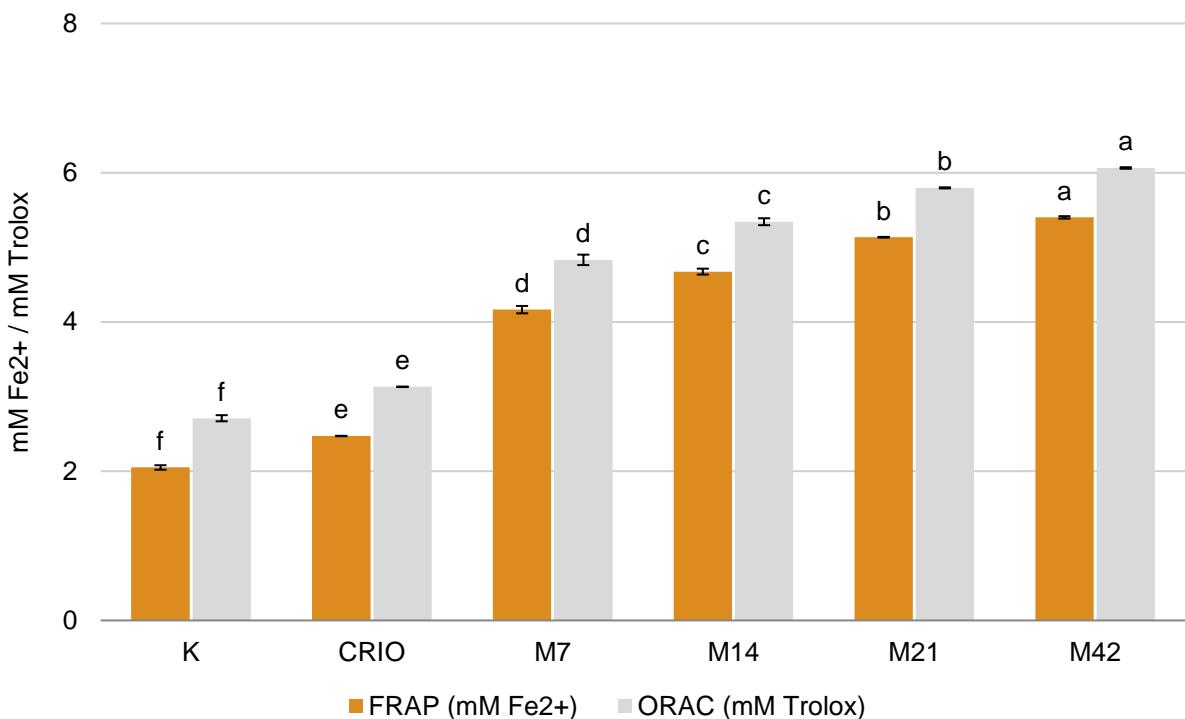
4.4. Antioksidacijska aktivnost vina

Antioksidacijska aktivnost vina berbe 2019. i 2020. određena je metodama FRAP (engl. *Ferric Reducing Antioxidant Power*) i ORAC (engl. *Oxygen Radical Absorbance Capacity*) te prikazana u grafikonima (Grafikon 3 i Grafikon 4). Vrijednosti antioksidacijske aktivnosti vina berbe 2019. kretale su se od 2,04 mM Fe²⁺ (FRAP) i 2,71 mM Trolox (ORAC) u tretmanu K do 5,19 mM Fe²⁺ i 6,17 mM Trolox u tretmanu M42. Između svih šest tretmana utvrđene su statistički značajne razlike u pogledu antioksidacijske aktivnosti vina. Isti trend zabilježen je i u vinima berbe 2020., gdje su se vrijednosti antioksidacijske aktivnosti kretale od 2,05 mM Fe²⁺ (FRAP) i 2,71 mM Trolox (ORAC) u tretmanu K, do 5,40 mM Fe²⁺ i 6,06 mM Trolox u tretmanu M42. Proporcionalan rast vrijednosti antioksidacijske aktivnosti s porastom duljine maceracije zabilježen je u obje godine istraživanja, prema FRAP i ORAC metodi, a najviše vrijednosti zabilježene su u vinima tretmana M42.



Grafikon 3. Antioksidacijska aktivnost vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. prema metodama FRAP i ORAC

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna prefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna prodljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna prodljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$).



Grafikon 4. Antioksidacijska aktivnost vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. prema metodama FRAP i ORAC

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIOD - dvodnevna prefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna prodljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna prodljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$).

Pearsonovi koeficijenti korelaciije (r) za utvrđivanje povezanosti između različitih skupina fenolnih spojeva i ukupnih fenola sa antioksidacijskom aktivnošću vina prema metodama FRAP i ORAC, prikazani su u Tablici 6 za obje godine istraživanja. Koeficijent korelaciije između koncentracije ukupnih fenola i antioksidacijske aktivnosti vina iznosio je $r=0,93$ za metodu FRAP i $r=0,92$ za metodu ORAC u 2019. godini te $r=0,95$ za obje metode u 2020. godini, kao što je prikazano u Tablici 6. Visoka pozitivna i statistički značajna korelacija sa antioksidacijskom aktivnošću prema obje metode zabilježena je i u slučaju HBK i flavan-3-ola, u obje godine istraživanja. U slučaju ukupnih HCK i stilbena, statistički značajna korelacija sa antioksidacijskom aktivnosti zabilježena je u 2020. godini, dok u 2019. godini iako pozitivna, nije bila statistički značajna.

Tablica 6. Koeficijenti korelacije (r) ukupnih fenola i skupina fenolnih spojeva te antioksidacijske aktivnosti (AA) prema metodama FRAP i ORAC u vinima sorte 'Malvazija istarska' berbe 2019. i 2020.

r ($p < 0,05$)		Σ HBK	Σ HCK	Σ flavan-3-oli	Σ stilbeni	Ukupni fenoli	AA-FRAP	AA-ORAC
berba 2019.	AA-FRAP	0,98*	0,45	0,93*	0,26	0,93*	1,00	1,00*
	AA-ORAC	0,98*	0,38	0,92*	0,21	0,92*	1,00*	1,00
berba 2020.	AA-FRAP	0,90*	0,82*	0,96*	0,86*	0,95*	1,00	1,00*
	AA-ORAC	0,90*	0,82*	0,96*	0,86*	0,95*	1,00*	1,00

Oznaka * predstavlja statistički značajnu korelaciju pri razini značajnosti $p < 0,05$

4.5. Makroelementi i mikroelementi

Rezultati analize makroelemenata i mikroelemenata u vinima sorte 'Malvazija istarska' prikazani su u Tablici 7 za 2019. godinu i Tablici 8 za 2020. godinu. U obje godine istraživanja detektirani su sljedeći makroelementi: kalij (K), kalcij (Ca), magnezij (Mg) i natrij (Na), te mikroelementi: aluminij (Al), bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn).

Promatrajući rezultate koncentracije makroelemenata iz berbe 2019. utvrđeno je kako tretmani M7, M14, M21 i M42 bilježe najveće koncentracije ukupnih makroelemenata, nakon čega slijedi tretman CRIO te tretman K kao tretman s najnižom koncentracijom ukupnih makroelemenata. Naredne godine, na temelju sume makroelemenata koja se odnosi na zbroj K, Ca, Mg i Na, utvrđeno je kako ne postoji razlika između tretmana. Od pojedinačnih makroelemenata, u 2019. godini, značajno najviše koncentracije kalija zabilježene su u tretmanima produljenih maceracija, točnije M21 i M42, te je zabilježen porast koncentracije kalija u svim tretmanima maceracije masulja u odnosu na tretman K. Isti trend zabilježen je u slučaju kalcija te su najviše koncentracije i ovog makroelemenata zabilježene u tretmanima M21 i M42. U 2020. godini nisu zabilježene razlike u koncentraciji kalija između promatranih tretmana. U tretmanima maceracije u trajanju od 7, 14, 21 i 42 dana, zabilježene su najveće koncentracije kalcija, dok tretmani CRIO i K bilježe niže koncentracije ali se međusobne ne razlikuju. U slučaju magnezija u 2019. godini, porast koncentracije je proporcionalan s duljinom trajanja maceracije sve do 21 dana, budući da između tretmana M21 i M42 nema značajne razlike u koncentraciji magnezija. Naredne godine, najviše koncentracije magnezija zabilježene su u tretmanima M21 i M42, dok su značajno najniže koncentracije zabilježene u tretmanu K. U pogledu koncentracije natrija, najviše koncentracije zabilježene su u tretmanu M7 u 2019. godini te M7, M14 i M21 u 2020. godini.

U 2019. godini, suma mikroelemenata dobivena zbrojem koncentracija Al, Cu, Fe i Mn dosegla je najviše vrijednosti u tretmanu M42, a porast je proporcionalan s duljinom trajanja maceracije. Promatraljući sumu mikroelemenata iz berbe 2020., utvrđene su najviše koncentracije u tretmanima M7 i M14, dok tretman K bilježi najnižu koncentraciju ukupnih mikroelemenata. U 2019. godini, najviše vrijednosti aluminija zabilježene su u tretmanima M21 i M42, dok je najniža vrijednost zabilježena u tretmanu K. U 2020. godini koncentracija aluminija kretala se znatno drugačije od prethodne godine budući da je značajna razlika između tretmana utvrđena jedino u slučaju kontrolnog tretmana (K) i svih ostalih tretmana maceracije, odnosno tretmani maceracije se međusobno nisu razlikovali u koncentraciji aluminija. Promatraljući ostale detektirane mikroelemenate (Cu, Fe i Mn), u 2019. najveće koncentracije su zabilježene u tretmanu M42, a najniže koncentracije u tretmanu K. Također, u ovoj godini utvrđen je proporcionalni porast koncentracije Cu, Fe, i Mn s duljinom maceracije. U 2020. godini, najviše koncentracije bakra zabilježene su u tretmanu M42, a najniže u tretmanu K. U tretmanu M7 zabilježene su najviše koncentracije željeza koje su opadale s duljinom maceracije (M14, M21, M42). U odnosu na tretman K, u svim tretmanima zabilježen je porast koncentracije željeza. Koncentracija mangana značajno se razlikovala jedino između tretmana K i M7.

Tablica 7. Koncentracije makroelemenata i mikroelemenata (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Mineralni spojevi (mg/L)	Tretman					
	K	CARIO	M7	M14	M21	M42
Makroelementi						
Kalij (K)	716,57 ± 1,10 ^d	720,57 ± 1,01 ^c	817,63 ± 0,83 ^b	818,63 ± 0,83 ^b	820,47 ± 1,25 ^a	821,83 ± 1,07 ^a
Kalcij (Ca)	32,77 ± 1,84 ^d	36,20 ± 0,95 ^c	56,83 ± 0,67 ^b	57,17 ± 0,67 ^b	59,47 ± 0,95 ^a	59,47 ± 0,95 ^a
Magnezij (Mg)	97,83 ± 0,57 ^e	100,53 ± 0,42 ^d	105,63 ± 0,21 ^c	106,87 ± 0,15 ^b	108,47 ± 0,21 ^a	109,03 ± 0,21 ^a
Natrij (Na)	34,33 ± 0,21 ^d	35,37 ± 0,31 ^c	40,53 ± 0,40 ^a	37,57 ± 0,35 ^b	34,90 ± 0,09 ^c	33,27 ± 0,35 ^e
Σ makroelemenata	881,5 ± 3,66 ^c	892,67 ± 1,799 ^b	1020,63 ± 0,06 ^a	1020,23 ± 0,67 ^a	1023,3 ± 2,29 ^a	1023,6 ± 2,02 ^a
Mikroelementi						
Aluminij (Al)	0,653 ± 0,03 ^d	0,833 ± 0,03 ^c	0,906 ± 0,02 ^b	0,916 ± 0,02 ^b	0,926 ± 0,02 ^{ab}	0,956 ± 0,02 ^a
Bakar (Cu)	0,026 ± 0,001 ^f	0,026 ± 0,001 ^e	0,035 ± 0,001 ^d	0,042 ± 0,001 ^c	0,049 ± 0,002 ^b	0,063 ± 0,001 ^a
Željezo (Fe)	0,52 ± 0,04 ^f	0,65 ± 0,02 ^e	1,09 ± 0,03 ^d	1,29 ± 0,03 ^c	1,54 ± 0,02 ^b	1,76 ± 0,04 ^a
Mangan (Mn)	0,629 ± 0,001 ^f	0,650 ± 0,001 ^e	0,777 ± 0,002 ^d	0,797 ± 0,002 ^c	0,869 ± 0,001 ^b	0,886 ± 0,003 ^a
Σ mikroelemenata	1,819 ± 0,024 ^f	2,16 ± 0,042 ^e	2,822 ± 0,008 ^d	3,06 ± 0,037 ^c	3,378 ± 0,02 ^b	3,669 ± 0,027 ^a

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CARIO - dvodnevna preffermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena posligefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena posligefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$).

Tablica 8. Koncentracije makroelemenata i mikroelemenata (mg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Mineralni spojevi (mg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Makroelementi						
Kalij (K)	1118,33 ± 74,01 ns	1126,50 ± 74,78 ns	1188,83 ± 82,92 ns	1188,50 ± 81,84 ns	1187,83 ± 84,1 ns	1188,33 ± 80,43 ns
Kalcij (Ca)	41,15 ± 1,08 ^b	46,42 ± 2,35 ^b	68,88 ± 3,70 ^a	69,07 ± 3,53 ^a	69,15 ± 3,38 ^a	69,33 ± 3,68 ^a
Magnezij (Mg)	98,03 ± 0,53 ^d	100,85 ± 0,30 ^c	105 ± 1,80 ^b	105,83 ± 0,29 ^b	108,33 ± 1,44 ^a	110,17 ± 1,04 ^a
Natrij (Na)	6,21 ± 0,10 ^d	6,79 ± 0,02 ^{cd}	8,35 ± 0,90 ^a	8,18 ± 0,47 ^{ab}	7,96 ± 0,41 ^{ab}	7,39 ± 0,13 ^{bc}
Σ makroelemenata	1263,72 ± 75,47 ns	1280,55 ± 77,39 ns	1371,06 ± 89,22 ns	1371,58 ± 86,10 ns	1373,27 ± 89,1 ns	1375,22 ± 84,42 ns
Mikroelementi						
Aluminij (Al)	0,22 ± 0,02 ^b	0,39 ± 0,03 ^a	0,43 ± 0,07 ^a	0,42 ± 0,06 ^a	0,41 ± 0,05 ^a	0,40 ± 0,05 ^a
Bakar (Cu)	0,008 ± 0,002 ^e	0,020 ± 0,001 ^d	0,023 ± 0,001 ^c	0,024 ± 0,001 ^b	0,024 ± 0,001 ^b	0,026 ± 0,001 ^a
Željezo (Fe)	1,94 ± 0,02 ^f	2,05 ± 0,02 ^e	2,60 ± 0,02 ^a	2,48 ± 0,02 ^b	2,32 ± 0,02 ^c	2,18 ± 0,02 ^d
Mangan (Mn)	1,18 ± 0,06 ^b	1,23 ± 0,04 ^{ab}	1,32 ± 0,11 ^a	1,31 ± 0,10 ^{ab}	1,29 ± 0,06 ^{ab}	1,29 ± 0,07 ^{ab}
Σ mikroelemenata	3,35 ± 0,06 ^e	3,67 ± 0,07 ^d	4,36 ± 0,17 ^a	4,22 ± 0,16 ^{ab}	4,04 ± 0,11 ^{bc}	3,88 ± 0,09 ^c

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$), ns – razlika nije statistički značajna.

4.6. Vitamini

Rezultati analize vitamina C i vitamina B skupine u vinima sorte 'Malvazija istarska' prikazani su u Tablici 9 za berbu 2019. i Tablici 10 za berbu 2020. U vinima iz 2019. godine, ukupno je detektirano pet vitamina, od čega četiri vitamina B skupine, vitamin B1 (tiamin), vitamin B2 (riboflavin), vitamin B3 (niacin), vitamin B6 (piridoksin) te vitamin C (askorbinska kiselina). U vinima iz 2020. godine, detektirani su samo vitamini B skupine, dok vitamin C nije detektiran ni u jednom tretmanu.

Promatraljući pojedinačne vitamine uočen je pad u koncentraciji vitamina C s porastom duljine maceracije u 2019. godini. Najviše vrijednosti vitamina C zabilježene su u tretmanu K, dok u tretmanu M42 vitamin C nije detektiran. U slučaju vitamina B skupine, zamijećeno je kako je duljina trajanja maceracije imala pozitivan učinak na njihovu koncentraciju. Značajno najviše koncentracije vitamina B skupine zabilježene su u tretmanu M42 u obje godine istraživanja, te je utvrđen gotovo proporcionalni porast koncentracije s duljinom trajanja maceracije. U 2020. godini, tretmani K, CRIO i M7 nisu se međusobno razlikovali te su postigli najniže koncentracije ukupnih B vitamina.

U 2019. godini, u tretmanima maceracije u trajanju od sedam i 14 dana te tretmanima produljene poslijefermentacijske maceracije (M21 i M42), zabilježene su najviše koncentracije vitamina B1, među kojima nije bilo značajne razlike. U narednoj godini, najviše koncentracije vitamina B1 utvrđene su u tretmanu M42, koji se značajno razlikovao od svih ostalih tretmana. Također, u ovoj godini utvrđen je porast koncentracija vitamina B1 proporcionalno s duljinom trajanja maceracije. U slučaju koncentracije vitamina B2 u 2019. godini, najviše vrijednosti zabilježene su u tretmanu M21, a najniže u tretmanu K. Tretman M42 značajno se razlikovao jedino od tretmana K i M21. U 2020. godini, u tretmanima M21 i M42 zabilježene su najviše koncentracije vitamina B2, a najniže u tretmanima K i CRIO.

Promatraljući koncentracije vitamina B3 i B6 iz 2019. godine, značajno najviše koncentracije utvrđene su u tretmanu M42, te je zabilježen proporcionalan porast u koncentraciji navedenih vitamina s duljinom trajanja maceracije, promatraljući isključivo tretmane maceracije. U tretmanu CRIO zabilježena je niža koncentracija vitamina B3, u odnosu na tretman K, koji se nije značajno razlikovao ni od tretmana M7. U slučaju vitamina B6, koncentracija u tretmanu CRIO nije se značajno razlikovala od one tretmana K. Kao i u prethodnoj godini, u 2020. godini zabilježen je proporcionalan porast u koncentracijama vitamina B3 i B6 s porastom duljine maceracije, dok tretman K bilježi najniže koncentracije.

Tablica 9. Koncentracije vitamina C (mg/L) i vitamina B skupine (μ g/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Vitamini	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Vitamin C (askorbinska kiselina)	17,23 ± 0,25 ^a	16,2 ± 0,26 ^b	15,53 ± 0,38 ^c	14,90 ± 0,26 ^d	14,07 ± 0,21 ^e	n.d.
Vitamini B skupine						
Vitamin B1 (tiamin)	1,29 ± 0,10 ^c	1,48 ± 0,30 ^{bc}	1,63 ± 0,21 ^{abc}	1,97 ± 0,32 ^a	1,57 ± 0,25 ^{abc}	1,83 ± 0,15 ^{ab}
Vitamin B2 (riboflavin)	27,97 ± 0,15 ^d	28,29 ± 0,09 ^c	28,27 ± 0,23 ^c	28,60 ± 0,09 ^b	28,93 ± 0,15 ^a	28,47 ± 0,12 ^{bc}
Vitamin B3 (niacin)	281,83 ± 4,72 ^d	273,93 ± 3,47 ^e	281,04 ± 3,05 ^d	292,73 ± 6,05 ^c	300,53 ± 2,31 ^b	309,1 ± 2,36 ^a
Vitamin B6 (piridoksin)	101,43 ± 0,85 ^d	102,93 ± 0,85 ^d	105,73 ± 1,59 ^c	109,13 ± 1,63 ^b	111,17 ± 0,93 ^b	114,20 ± 0,95 ^a
ΣB vitamina (μ g/L)	412,53 ± 4,52 ^{de}	406,67 ± 3,2 ^e	416,63 ± 4,61 ^d	432,43 ± 5,65 ^c	442,2 ± 2,63 ^b	453,5 ± 1,93 ^a

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$). n.d. – nije detektirano.

Tablica 10. Koncentracije vitamina C (mg/L) i vitamina B skupine (µg/L) u vinima različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Vitamini	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Vitamin C (askorbinska kiselina)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Vitamini B skupine						
Vitamin B1 (tiamin)	2,11 ± 0,02 ^c	1,90 ± 0,02 ^e	1,98 ± 0,03 ^d	2,10 ± 0,02 ^c	2,18 ± 0,03 ^b	2,40 ± 0,02 ^a
Vitamin B2 (riboflavin)	26,45 ± 0,15 ^e	26,63 ± 0,28 ^{de}	26,85 ± 0,09 ^{cd}	27,05 ± 0,13 ^{bc}	27,30 ± 0,10 ^{ab}	27,53 ± 0,16 ^a
Vitamin B3 (niacin)	298,03 ± 0,24 ^e	294,13 ± 1,05 ^d	295,25 ± 0,98 ^d	300,10 ± 1,53 ^c	304,25 ± 0,87 ^b	308,5 ± 0,51 ^a
Vitamin B6 (piridoksin)	110,15 ± 0,14 ^e	112,63 ± 0,82 ^d	114,08 ± 0,07 ^d	118,36 ± 1,87 ^c	121,25 ± 0,90 ^b	124,58 ± 0,14 ^a
ΣB vitamina (µg/L)	436,73 ± 0,07 ^d	435,3 ± 2,14 ^d	438,15 ± 0,98 ^d	447,61 ± 3,38 ^c	454,98 ± 0,15 ^b	463,02 ± 0,46 ^a

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$). n.d. – nije detektirano.

4.7. Hlapljivi spojevi arome vina

Rezultati analize hlapljivih spojeva arome vina sorte ‘Malvazija istarska’ prikazani su u Tablici 11 za 2019. i Tablici 12 za 2020. godinu. U vinima je detektirano ukupno 48 hlapljivih spojeva koji pripadaju sljedećim skupinama: monoterpeni, C₁₃-norizoprenoidi, alkoholi, masne kiseline, etilni esteri, acetatni esteri, ostali esteri, benzenoidi i laktoni.

Promatrajući sumu monoterpena koja je izračunata kao zbroj koncentracija limonena, eukaliptola, β -pinena, linaola, 4-terpineola, mentola, α -terpineola, citronelola, geraniola, geranil acetona, *trans*-nerolidola i *trans*-ruža oksida, u 2019. godini utvrđene su značajno najviše koncentracije u tretmanima produljene poslijefermentacijske maceracije, M21 i M42. U 2020. godini, najviše koncentracija ukupnih monoterpena zabilježene su u tretmanima M7, M21 i M42. U 2019. godini, monoterpenski alkoholi, linalol, α -terpineol i citronelol dosegli su značajno najviše koncentracije u tretmanima M21 i M42, dok su najviše koncentracije geraniola zabilježene u tretmanu CRIO. U 2020. godini, tretmani M7, M21 i M42 istaknuli su se s najvišim koncentracijama linalola i citronelola, dok su u slučaju α -terpineola utvrđene najviše koncentracije u sva četiri tretmana maceracije pri 16 °C (M7, M14, M21 i M42). U slučaju geraniola, u 2020. godini, najviše vrijednosti su utvrđene u tretmanima CRIO i M7.

Suma C₁₃-norizoprenoida izračunata je kao zbroj koncentracija vitispirana I i II, β -damaskenona, α -izometil-ionona i β -ionona. U 2019. godini, značajna razlika u koncentraciji ukupnih C₁₃-norizoprenoida utvrđena je jedino u slučaju tretmana M21, s najvišom koncentracijom i tretmana M14 sa najnižom koncentracijom ukupnih C₁₃-norizoprenoida. U 2020. godini, svi tretmani maceracije značajno su se razlikovali jedino od kontrolnog tretmana (K), dok između njih nije utvrđena značajna razlika. Najzastupljeniji C₁₃-norizoprenoid bio je β -damaskenon u obje godine istraživanja. U 2019. godini najviše koncentracije ovog spoja utvrđene su u tretmanima CRIO te M21 i K, dok je najniža koncentracija zabilježena u tretmanima M7, M14 i M42. U 2020. godini, u tretmanu K utvrđena je najniža koncentracija β -damaskenona, koja se nije razlikovale od one u tretmanu M42, a svi ostali tretmani maceracije (CRIO, M7, M14, M21) pokazuju značajno više koncentracije ovog spoja.

Promatrajući sumu alkohola obje godine istraživanja, utvrđeno je kako su najviše koncentracije zabilježene u tretmanima M21 i M42. Među svim detektiranim alkoholima (1-heksanol, *trans*-3-heksenol, *cis*-3-heksenol i 2-feniletanol), najzastupljeniji je spoj 1-heksanol, a njegove najviše koncentracije zabilježene su u tretmanima produljene poslijefermentacijske maceracije, M21 i M42 u 2019. godini te tretmanima M7 i M42 u 2020. godini.

Suma masnih kiselina koja obuhvaća zbroj koncentracija butanske, heksanske, oktanske, nonanske i dekanske kiseline, pokazuje najviše vrijednosti u tretmanu K u 2019. godini te tretmanima K i CRIO u 2020. godini. U obje godine istraživanja, heksanska kiselina bila je kvantitativno najzastupljenija od svih detektiranih masnih kiselina u vinima. U 2019. godini najviše koncentracije heksanske kiseline zabilježene su u tretmanima K, CRIO i M42 u 2019. te K i CRIO u 2020. godini.

Suma etilnih estera izračunata je kao zbroj koncentracija etil-butirata, etil-2-metilbutirata, etil-3-metilbutirata, etil-pentanoata, etil-heksanoata, etil-oktanoata, etil-3-furoata, etil-heks-4-enoata, etil-2-heksenoata i etil-cinamata. U 2019. godini, najviše koncentracije etilnih estera zabilježene su u tretmanima K te tretmanu K i CRIO u 2020. godini. Od svih detektiranih etilnih estera, najzastupljeniji je etil oktanoat sa najvišim koncentracijama zabilježenim u tretmanima K i CRIO, u obje godine istraživanja.

U vinima su detektirani sljedeći acetatni esteri: butil-acetat, izoamil-acetat, heksil-acetat, 2-feniletil-acetat i izobornil-acetat. Promatrajući sumu acetatnih estera, zabilježen je isti trend u obje godine istraživanja te su najviše koncentracije zabilježene u tretmanu K, nakon čega slijedi tretman CRIO, a koncentracije ostalih tretmana maceracije se međusobno nisu značajno razlikovale. Izoamil-acetat je u obje godine istraživanja bio kvantitativno najzastupljeniji acetatni ester, s najvišim koncentracijama zabilježenim u kontrolnom tretmanu (K).

Suma ostalih estera obuhvaća zbroj izoamil-propanoata, etil-laktata, izoamil-laktata, dietil - sukcinata i *n*-heksil-salicilata. U obje godine istraživanja, najviše koncentracije ukupnih ostalih estera zabilježene su u tretmanima M21 i M42 dok su najniže zabilježene u tretmanima K, CRIO i M7 u berbi 2019. te tretmanu CRIO u berbi 2020. Najzastupljeniji ester u ovoj skupini je etil-laktat, u obje godine istraživanja.

Iz skupine benzenoida, detektiran je jedino benzaldehid, koji je u 2019. godini bilježio najviše koncentracije u tretmanima M14 i M42, a najniže u tretmanima K i CRIO. U 2020. godini nije bilo značajnih razlika između tretmana u koncentraciji benzaldehida.

U 2019. godini, nije bilo značajnih razlika u koncentraciji laktona, odnosno γ -nonalaktona koji je jedini detektirani laktон u vinima. U 2020. godini, najviše koncentracije γ -nonalaktona zabilježene su u tretmanu M7, a najniže u tretmanu K.

Tablica 11. Koncentracije hlapljivih spojeva arome vina (µg/L) različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Hlapljivi spojevi arome vina (µg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Monoterpeni						
limonen	2,49 ± 0,53 ns	4,04 ± 0,33 ns	4,60 ± 0,29 ns	3,79 ± 2,69 ns	3,11 ± 3,39 ns	4,98 ± 0,68 ns
eukaliptol	0,21 ± 0,17 ^b	1,63 ± 2,34 ^a	0,48 ± 0,17 ^b	0,51 ± 0,07 ^b	4,25 ± 2,95 ^a	2,34 ± 2,22 ^{ab}
pinen	2,83 ± 2,09 ^b	5,55 ± 4,65 ^{ab}	10,15 ± 0,49 ^{ab}	12,42 ± 1,61 ^a	10,28 ± 7,34 ^{ab}	9,35 ± 6,93 ^{ab}
linalol	45,06 ± 2,73 ^c	73,72 ± 6,91 ^b	69,9 ± 0,80 ^b	78,89 ± 4,55 ^b	113,91 ± 9,33 ^a	111,65 ± 20,5 ^a
4-terpineol	0,43 ± 0,04 ^d	0,57 ± 0,04 ^{bc}	0,89 ± 0,05 ^a	0,44 ± 0,04 ^{cd}	0,66 ± 0,15 ^b	0,67 ± 0,07 ^b
mentol	13,69 ± 3,54 ^b	6,94 ± 0,26 ^c	18,98 ± 1,66 ^a	6,78 ± 0,59 ^c	11,18 ± 1,99 ^b	12,28 ± 1,16 ^b
α-terpineol	33,12 ± 0,5 ^b	33,45 ± 1,69 ^b	39,81 ± 2,84 ^b	46,52 ± 1,92 ^b	76,68 ± 13,77 ^a	68,46 ± 12,17 ^a
citronelol	6,05 ± 1,44 ^{cd}	4,62 ± 0,26 ^d	8,86 ± 0,97 ^{bc}	11,52 ± 0,27 ^b	19,53 ± 2,32 ^a	18,54 ± 2,68 ^a
geraniol	37,68 ± 7,32 ^b	71,66 ± 5,92 ^a	44,21 ± 13,58 ^b	46,62 ± 2,95 ^b	40,22 ± 12,9 ^b	44,79 ± 5,36 ^b
geranil aceton	2,90 ± 1,37 ^a	2,18 ± 0,15 ^{ab}	1,99 ± 0,37 ^{ab}	0,96 ± 0,18 ^b	2,06 ± 0,17 ^{ab}	2,8 ± 1,47 ^a
trans-nerolidol	7,26 ± 1,16 ^a	5,95 ± 1,18 ^a	2,87 ± 0,44 ^b	2,47 ± 0,75 ^b	2,98 ± 0,24 ^b	1,87 ± 0,67 ^b
trans-ruža okisid	0,58 ± 0,02 ^d	0,58 ± 0,04 ^d	0,99 ± 0,04 ^c	0,96 ± 0,07 ^c	1,34 ± 0,05 ^a	1,16 ± 0,19 ^b
Σ monoterpena	152,31 ± 12,6 ^c	210,89 ± 13,92 ^b	203,73 ± 20,67 ^b	211,89 ± 11,19 ^b	286,18 ± 47,82 ^a	278,87 ± 42,35 ^a

Nastavak tablice 11.

Hlapljivi spojevi arome vina (µg/L)	Tretman					
	K	CARIO	M7	M14	M21	M42
C₁₃-norizoprenoidi						
vitispiran I	2,92 ± 0,05 ^d	4,04 ± 0,67 ^{cd}	5,26 ± 0,17 ^{bc}	5,39 ± 0,37 ^b	6,38 ± 0,49 ^{ab}	6,78 ± 1,53 ^a
vitispiran II	2,25 ± 0,12 ^c	2,73 ± 0,46 ^{bc}	3,17 ± 0,26 ^{bc}	3,27 ± 0,35 ^{bc}	5,58 ± 1,21 ^a	3,92 ± 0,92 ^b
β-damaskenon	18,76 ± 1,78 ^{ab}	23,22 ± 0,61 ^a	15,89 ± 4,05 ^{bc}	12,07 ± 3,18 ^c	19,27 ± 5,39 ^{ab}	11,08 ± 1,42 ^c
β-ionon	2,41 ± 1,27 ns	1,18 ± 0,64 ns	3,43 ± 0,61 ns	1,73 ± 0,24 ns	2,94 ± 0,49 ns	3,28 ± 2,89 ns
α-izometil ionon	6,78 ± 6,5 ns	2,94 ± 0,71 ns	3,65 ± 1,05 ns	2,88 ± 1,22 ns	1,98 ± 0,71 ns	2,76 ± 1,38 ns
Σ C ₁₃ -norizo-prenoida	33,12 ± 8,21 ^{ab}	34,11 ± 2,84 ^{ab}	31,4 ± 5,42 ^{ab}	25,34 ± 1,84 ^b	36,15 ± 5,06 ^a	27,83 ± 4,92 ^{ab}
Alkoholi						
1-heksanol	3006,32 ± 79,23 ^b	1646,1 ± 25,62 ^d	2123,35 ± 110,41 ^{cd}	2221,32 ± 40,86 ^c	4329,26 ± 195,47 ^a	4751,7 ± 746,42 ^a
trans-3-heksenol	207,04 ± 6,33 ^a	65,76 ± 3,48 ^c	51,58 ± 0,22 ^d	53,45 ± 1,23 ^{cd}	97,61 ± 3,45 ^b	89,28 ± 16,21 ^b
cis-3-heksenol	169,67 ± 10,77 ^a	84,38 ± 5,69 ^b	46,74 ± 2,08 ^d	38,55 ± 1,15 ^d	75,17 ± 11,11 ^{bc}	69,91 ± 10,26 ^c
2-feniletanol	51271,23 ± 1578,22 ^b	28495,07 ± 1113,71 ^c	38950,23 ± 1747,46 ^{bc}	41020,79 ± 951,3 ^{bc}	77247,51 ± 5957,6 ^a	79674,18 ± 17382,16 ^a
Σ alkohola	54654,26 ± 1631,22 ^b	30291,31 ± 1091,43 ^c	41171,9 ± 1652,44 ^{bc}	43334,12 ± 926,94 ^{bc}	81749,55 ± 5816,87 ^a	84585,07 ± 18132,96 ^a

Nastavak tablice 11.

Hlapljivi spojevi arome vina (µg/L)	Tretman					
	K	CRI0	M7	M14	M21	M42
Masne kiseline						
butanska kiselina	4014,97 ± 324,22 ^a	2424,9 ± 42,32 ^b	1420,85 ± 98,21 ^d	1061,58 ± 28,53 ^d	1854,24 ± 152,13 ^c	1817,6 ± 338,73 ^c
heksanska kiselina	12527,02 ± 1491,46 ^a	5956,49 ± 615,43 ^{abc}	2138,2 ± 143,63 ^{bc}	1285,26 ± 115,2 ^c	3819,97 ± 1595,21 ^{bc}	9834,43 ± 11287,35 ^{ab}
oktanska kiselina	11820,95 ± 1317,03 ^a	9531,95 ± 407,34 ^b	2459,77 ± 117,38 ^{cd}	1550,47 ± 73,44 ^d	2702,53 ± 169,12 ^c	2823,66 ± 110,29 ^c
nonanska kiselina	84,36 ± 104,91 ns	64,33 ± 101,5 ns	24,61 ± 19,54 ns	19,81 ± 3,12 ns	46,85 ± 65 ns	51,31 ± 51,91 ns
dekanska kiselina	3558,34 ± 643,69 ^a	3211,53 ± 404,94 ^a	525,95 ± 4,01 ^b	270,64 ± 21,42 ^b	441,44 ± 111,23 ^b	338,69 ± 58,57 ^b
Σ masnih kiselina	32005,64 ± 3465,69 ^a	21189,2 ± 538,53 ^b	6569,38 ± 282,01 ^{cd}	4187,75 ± 193,69 ^d	8865,02 ± 1457,62 ^{cd}	14865,69 ± 11098,48 ^{bc}
Etilni esteri						
etil-butirat	853,76 ± 59,49 ^a	561,38 ± 10,47 ^b	232,87 ± 22,28 ^{cd}	174,34 ± 4,82 ^d	273,98 ± 34,4 ^c	242,07 ± 38,89 ^c
etil-2-metilbutirat	26,13 ± 2,29 ^a	14,20 ± 1,17 ^c	19,72 ± 2,01 ^{bc}	16,86 ± 0,42 ^c	28,7 ± 4,85 ^a	25,17 ± 5,05 ^{ab}
etil-3-metilbutirat	53,08 ± 6,9 ^a	28,58 ± 3,00 ^b	34,47 ± 3,01 ^b	30,4 ± 1,90 ^b	53,14 ± 9,96 ^a	46,74 ± 9,09 ^a
etil-pentanoat	2,27 ± 0,14 ^c	4,93 ± 0,31 ^a	2,16 ± 0,21 ^c	2,56 ± 0,07 ^c	3,65 ± 0,44 ^b	3,85 ± 0,48 ^b
etil-heksanoat	1566,02 ± 109,99 ^a	1463 ± 9,59 ^a	481,65 ± 45,42 ^b	339,53 ± 7,96 ^c	480,93 ± 44,23 ^b	467,49 ± 86,51 ^b

Nastavak tablice 11.

Hlapljivi spojevi arome vina (µg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
etil-oktanoat	4348,42 ± 555,44 ^a	3907,61 ± 239,68 ^a	773,02 ± 69,51 ^b	504,96 ± 41,01 ^b	871,29 ± 108 ^b	732,02 ± 187,12 ^b
etil-3-furoat	188,41 ± 20,3 ^a	115,19 ± 12,48 ^b	77,12 ± 10,64 ^c	63,81 ± 6,06 ^c	90,33 ± 18,34 ^{bc}	78,93 ± 19,01 ^c
etil-4-heksenoat	9,30 ± 1,55 ^a	5,86 ± 1,01 ^b	2,78 ± 0,22 ^d	3,28 ± 0,08 ^{cd}	6,38 ± 2,09 ^b	5,22 ± 0,96 ^{bc}
etil-2-heksenoat	232,1 ± 11,36 ^a	64,5 ± 1,65 ^c	49,84 ± 4,18 ^d	50,2 ± 0,13 ^d	82,05 ± 8,18 ^b	70,55 ± 12,6 ^{bc}
etil-cinamat	10,02 ± 0,83 ^{ab}	11,42 ± 1,99 ^a	3,92 ± 6,32 ^{ab}	2,81 ± 4,02 ^b	8,88 ± 6,54 ^{ab}	7,04 ± 3,42 ^{ab}
Σ etilnih estera	7289,51 ± 724,13 ^a	6176,66 ± 226,67 ^b	1677,56 ± 128,15 ^{cd}	1188,75 ± 49,36 ^d	1899,32 ± 195,67 ^c	1679,1 ± 355,85 ^{cd}
Acetatni esteri						
butil-acetat	0,12 ± 0,03 ^{ab}	0,08 ± 0,02 ^b	0,15 ± 0,02 ^a	0,07 ± 0,02 ^b	0,14 ± 0,06 ^a	0,16 ± 0,02 ^a
izoamil-acetat	2870,19 ± 257,7 ^a	1451,97 ± 404,4 ^b	618,61 ± 317,02 ^c	440,15 ± 25,41 ^c	1061,65 ± 528,39 ^{bc}	1029,52 ± 521,78 ^{bc}
heksil-acetat	91,88 ± 14,37 ^a	39,81 ± 36,17 ^b	3,78 ± 2,12 ^c	3,49 ± 0,32 ^c	6,35 ± 3,63 ^c	8,07 ± 4,05 ^c
2-feniletil acetat	164,6 ± 21,99 ^a	83,41 ± 29,13 ^b	30,79 ± 8,6 ^c	25,31 ± 0,6 ^c	43,27 ± 8,58 ^c	47,89 ± 15,84 ^c
izoborni-acetat	14,14 ± 10,9 ^a	6,45 ± 0,26 ^{ab}	13,48 ± 1,12 ^{ab}	5,69 ± 0,49 ^b	6,41 ± 1,35 ^{ab}	5,90 ± 1,01 ^b
Σ acetatnih estera	3140,94 ± 293,97 ^a	1581,71 ± 466,26 ^b	666,8 ± 328,4 ^c	474,7 ± 25,52 ^c	1117,82 ± 541,52 ^{bc}	1091,54 ± 542,49 ^{bc}

Nastavak tablice 11.

Hlapljivi spojevi arome vina ($\mu\text{g/L}$)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Ostali esteri						
etil-laktat	54251,45 \pm 1501,23 ^c	50485,05 \pm 32072,7 ^c	43405,75 \pm 2541,67 ^c	97681,59 \pm 90,42 ^b	160331,43 \pm 2902,99 ^a	152140,44 \pm 23248,17 ^a
dietil-sukcinat	10966,24 \pm 468,78 ^c	4609,29 \pm 101,17 ^d	4607,56 \pm 441,69 ^d	5397,83 \pm 82,81 ^{cd}	18615,48 \pm 5154,83 ^b	36258,71 \pm 5934,14 ^a
izoamil-propanoat	0,11 \pm 0,02 ^c	0,08 \pm 0,02 ^d	0,21 \pm 0,03 ^{ab}	0,17 \pm 0,02 ^b	0,23 \pm 0,02 ^a	0,17 \pm 0,04 ^b
izoamil-laktat	2340,39 \pm 95,32 ^c	2046,6 \pm 1469,06 ^c	2571,47 \pm 99,9 ^c	9587,97 \pm 231,72 ^b	16057,19 \pm 1823,63 ^a	15659,5 \pm 1915,86 ^a
n-heksil-salicilat	14,54 \pm 4,37 ns	17,64 \pm 2,5 ns	18,4 \pm 4,94 ns	18,26 \pm 3,62 ns	11,10 \pm 0,02 ns	15,95 \pm 10,56 ns
Σ ostalih estera	67572,74 \pm 1156,4 ^c	57158,66 \pm 33469,63 ^c	50603,39 \pm 2205,76 ^c	112685,82 \pm 337,41 ^b	195015,43 \pm 5676,69 ^a	204074,77 \pm 30942,28 ^a
Benzenoidi						
benzaldehid	1,99 \pm 0,14 ^c	3,74 \pm 0,84 ^c	11,99 \pm 1,04 ^b	20,64 \pm 1,12 ^a	11,46 \pm 2,30 ^b	19,86 \pm 3,96 ^a
Laktoni						
γ -nonalakton	24,57 \pm 3,24 ns	21,69 \pm 1,47 ns	26,31 \pm 5,2 ns	25,82 \pm 3,45 ns	24,86 \pm 8,35 ns	27,8 \pm 1,84 ns

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost \pm standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$), ns – razlika nije statistički značajna.

Tablica 12. Koncentracije hlapljivih spojeva arome vina ($\mu\text{g}/\text{L}$) različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Hlapljivi spojevi arome vina ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Tretman					
	K	CARIO	M7	M14	M21	M42
Monoterpeni						
limonen	2,25 \pm 1,93 ^b	3,91 \pm 4,05 ^b	12,30 \pm 4,63 ^a	9,76 \pm 5,18 ^{ab}	7,96 \pm 6,44 ^{ab}	14,42 \pm 0,8 ^a
eukaliptol	3,38 \pm 3,08 ns	7,62 \pm 6,79 ns	4,71 \pm 3,59 ns	8,06 \pm 4,14 ns	5,75 \pm 6,22 ns	8,68 \pm 6,97 ns
β -pinen	6,04 \pm 0,92 ^e	15,1 \pm 2,28 ^d	24,64 \pm 1,32 ^{ab}	17,53 \pm 5,17 ^{cd}	21,77 \pm 0,78 ^{bc}	26,55 \pm 2,44 ^a
linalol	45,26 \pm 2,83 ^d	101,4 \pm 7,4 ^c	117,63 \pm 1,23 ^{ab}	110,29 \pm 15,55 ^{bc}	129,32 \pm 6,93 ^a	130,5 \pm 1,85 ^a
4-terpineol	0,37 \pm 0,08 ^b	0,73 \pm 0,07 ^a	0,76 \pm 0,02 ^a	0,69 \pm 0,15 ^a	0,74 \pm 0,02 ^a	0,73 \pm 0,02 ^a
mentol	4,14 \pm 3,66 ^b	9,07 \pm 2,95 ^a	7,44 \pm 0,37 ^{ab}	6,49 \pm 0,64 ^{ab}	7,15 \pm 1,01 ^{ab}	6,72 \pm 0,59 ^{ab}
α -terpineol	30,29 \pm 2,07 ^c	50,48 \pm 45,41 ^{bc}	85,87 \pm 4,84 ^a	82,88 \pm 3,08 ^{ab}	79,23 \pm 1,68 ^{ab}	87,87 \pm 4,45 ^a
citronelol	6,81 \pm 0,47 ^d	12,09 \pm 0,81 ^c	20,26 \pm 0,89 ^a	17,73 \pm 2,82 ^b	20,4 \pm 1,23 ^a	22,0 \pm 0,84 ^a
geraniol	39,06 \pm 1,22 ^b	76,68 \pm 3,39 ^a	73,22 \pm 12,86 ^a	38,36 \pm 9,74 ^b	44,32 \pm 5,69 ^b	44,63 \pm 1,44 ^b
geranil aceton	1,49 \pm 0,09 ^b	2,37 \pm 0,53 ^a	2,44 \pm 0,46 ^a	1,06 \pm 0,33 ^b	1,79 \pm 0,71 ^{ab}	1,72 \pm 0,42 ^{ab}
<i>trans</i> -nerolidol	3,30 \pm 0,19 ^a	3,49 \pm 0,11 ^a	2,29 \pm 0,37 ^b	2,54 \pm 0,46 ^b	2,08 \pm 0,15 ^{bc}	1,59 \pm 0,35 ^c
<i>trans</i> -ruža okisid	0,47 \pm 0,07 ^e	0,92 \pm 0,06 ^d	1,40 \pm 0,10 ^{ab}	1,12 \pm 0,14 ^c	1,24 \pm 0,12 ^{bc}	1,50 \pm 0,03 ^a
Σ monoterpena	142,87 \pm 9,07 ^d	283,86 \pm 53,71 ^c	352,96 \pm 15,52 ^a	296,53 \pm 39,57 ^{bc}	321,75 \pm 10,35 ^{abc}	346,91 \pm 6,48 ^{ab}

Nastavak tablice 12.

Hlapljivi spojevi arome vina (µg/L)	Tretman					
	K	CARIO	M7	M14	M21	M42
C₁₃-norizoprenoidi						
vitispiran I	3,07 ± 0,42 ^c	5,64 ± 0,38 ^{bc}	7,63 ± 0,71 ^a	8,04 ± 0,27 ^a	7,63 ± 0,28 ^a	7,5 ± 0,22 ^a
vitispiran II	2,25 ± 0,15 ^b	4,37 ± 0,74 ^a	4,62 ± 0,25 ^a	4,66 ± 0,25 ^a	4,29 ± 0,17 ^a	4,47 ± 0,07 ^a
β-damaskenon	32,05 ± 4,03 ^b	48,22 ± 5,71 ^a	46,28 ± 2,88 ^a	43,12 ± 9,01 ^a	43,28 ± 6,46 ^a	39,19 ± 2,89 ^{ab}
β-ionon	0,69 ± 0,06 ^b	0,87 ± 0,08 ^b	0,85 ± 0,12 ^b	4,15 ± 2,46 ^a	3,04 ± 0,5 ^a	3,67 ± 0,3 ^a
α-izometil ionon	1,71 ± 0,19 ^a	1,78 ± 0,46 ^a	1,11 ± 0,05 ^b	1,27 ± 0,28 ^{ab}	1,77 ± 0,41 ^a	1,41 ± 0,11 ^{ab}
Σ C ₁₃ -norizo- prenoida	39,78 ± 4,76 ^b	60,89 ± 5,05 ^a	60,5 ± 2,11 ^a	61,25 ± 10,69 ^a	60,03 ± 7,34 ^a	56,25 ± 2,59 ^a
Alkoholi						
1-heksanol	2836,32 ± 96,94 ^c	3293,18 ± 165,79 ^b	3533,28 ± 150,33 ^{ab}	3454,03 ± 212,88 ^b	3361,31 ± 135,58 ^b	3716,19 ± 84,02 ^a
trans-3- heksenol	203,52 ± 8,57 ^a	80,65 ± 11,27 ^b	66,24 ± 2,42 ^c	70,52 ± 6,3 ^{bc}	67,16 ± 6,46 ^{bc}	63,23 ± 7,72 ^c
cis-3-heksenol	126,03 ± 15,46 ^a	70,09 ± 3,25 ^c	92,9 ± 9,2 ^{bc}	75,47 ± 20,56 ^c	69,64 ± 21,63 ^c	101,8 ± 0,76 ^{ab}
2-feniletanol	72548,66 ± 3622,43 ^d	66553,88 ± 3975,97 ^d	85674,1 ± 3668,52 ^c	89316,62 ± 3305,64 ^{bc}	97541,14 ± 3307,55 ^a	92979,5 ± 6033,42 ^{ab}
Σ alkohola	75714,53 ± 3641,04 ^d	69997,8 ± 4085,57 ^d	89366,51 ± 3511,79 ^c	92916,64 ± 3115,8 ^{bc}	101039,24 ± 3435,87 ^a	96860,71 ± 6114,96 ^{ab}

Nastavak tablice 12.

Hlapljivi spojevi arome vina (µg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Masne kiseline						
butanska kiselina	2538,36 ± 148,26 ^a	2564,2 ± 149,53 ^a	1966,38 ± 92,96 ^b	1874,91 ± 82,15 ^b	1724,03 ± 201,77 ^b	1725,1 ± 119,7 ^b
heksanska kiselina	12920,9 ± 1706,67 ^{ab}	16120,75 ± 10833,67 ^a	7352,61 ± 580,93 ^{bc}	3507,58 ± 402,54 ^c	2511,22 ± 261,71 ^c	2496,61 ± 364,03 ^c
oktanska kiselina	3825,92 ± 189,82 ^a	3399,35 ± 389,16 ^b	1294,83 ± 206,41 ^c	1057,46 ± 82,55 ^c	1015,6 ± 107,55 ^c	939,8 ± 56,14 ^c
nonanska kiselina	953,19 ± 335,93 ^a	399,98 ± 338,65 ^b	140,23 ± 32,57 ^b	148,31 ± 30,6 ^b	401,72 ± 126,68 ^b	202,27 ± 113,07 ^b
dekanska kiselina	3910,08 ± 495,1 ^a	3532,01 ± 721 ^a	1494,98 ± 676,01 ^b	511,78 ± 179,37 ^c	457,5 ± 118,47 ^c	344,51 ± 117,56 ^c
Σ masnih kiselina	24148,45 ± 1273,24 ^a	26016,3 ± 10012,68 ^a	12249,02 ± 1463,53 ^b	7100,05 ± 349,65 ^b	6110,07 ± 360,95 ^b	5708,3 ± 522,0 ^b
Etilni esteri						
etil-butirat	443,67 ± 34,09 ^a	474,26 ± 53,74 ^a	257,26 ± 5,11 ^b	253,65 ± 26,91 ^b	242,19 ± 17,01 ^b	256,82 ± 5,44 ^b
etil-2-metilbutirat	20,23 ± 0,12 ^b	10,76 ± 0,67 ^c	19,29 ± 2,35 ^b	29,94 ± 5,12 ^a	26,39 ± 2,4 ^a	25,73 ± 0,47 ^a
etil-3-metilbutirat	42,06 ± 1,05 ^b	22,48 ± 1,11 ^d	35,19 ± 3,19 ^c	53,99 ± 8,02 ^a	50,76 ± 3,2 ^a	47,32 ± 0,42 ^{ab}
etil-pentanoat	1,92 ± 0,52 ^d	3,37 ± 0,21 ^c	4,46 ± 0,54 ^b	4,19 ± 0,26 ^b	4,59 ± 0,36 ^{ab}	5,16 ± 0,15 ^a
etil-heksanoat	987,53 ± 84,68 ^a	768,11 ± 73,18 ^b	397,28 ± 1,37 ^c	430,31 ± 14,35 ^c	428,3 ± 26,56 ^c	426,58 ± 20,1 ^c

Nastavak tablice 12.

Hlapljivi spojevi arome vina (µg/L)	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
etil-oktanoat	3188,33 ± 712,68 ^a	3182,23 ± 490,93 ^a	688,62 ± 590,04 ^b	999,14 ± 29,21 ^b	871,31 ± 92,12 ^b	759,93 ± 79,26 ^b
etil-3-furoat	125,83 ± 17,35 ns	122,17 ± 19,58 ns	115,44 ± 6,79 ns	121,77 ± 18,1 ns	121,41 ± 10,45 ns	109,31 ± 1,94 ns
etil-4-heksenoat	3,20 ± 0,83 ns	2,87 ± 2,43 ns	18,64 ± 23,87 ns	2,81 ± 2,91 ns	18,34 ± 30,31 ns	3,63 ± 2,22 ns
etil-2-heksenoat	141,28 ± 1,92 ^a	42,13 ± 6,35 ^b	37,70 ± 3,43 ^b	49,80 ± 1,21 ^b	36,72 ± 31,81 ^b	34,09 ± 28,94 ^b
etil-cinamat	1,27 ± 1,79 ns	1,68 ± 2,23 ns	0,16 ± 0,09 ns	2,89 ± 4,54 ns	4,20 ± 6,19 ns	0,34 ± 0,2 ns
Σ etilnih estera	4955,32 ± 680,06 ^a	4630,04 ± 597,89 ^a	1574,03 ± 566,89 ^b	1948,49 ± 36,9 ^b	1804,22 ± 101,01 ^b	1668,91 ± 52,28 ^b
Acetatni esteri						
butil-acetat	0,09 ± 0,02 ns	0,11 ± 0,05 ns	0,08 ± 0,001 ns	0,09 ± 0,03 ns	0,12 ± 0,02 ns	0,12 ± 0,02 ns
izoamil-acetat	1993,77 ± 178,84 ^a	1310,65 ± 137,97 ^b	974,89 ± 25,53 ^c	898,03 ± 160,14 ^c	953,74 ± 75,51 ^c	766,54 ± 134,65 ^c
heksil-acetat	49,58 ± 9,47 ^a	36,8 ± 9,62 ^b	5,89 ± 2,09 ^c	3,45 ± 0,49 ^c	3,02 ± 0,67 ^c	3,28 ± 0,75 ^c
2-feniletil-acetat	154,28 ± 3,42 ^a	99,53 ± 17,61 ^b	59,21 ± 9,0 ^c	44,2 ± 0,59 ^{cd}	42,38 ± 3,79 ^d	41,79 ± 3,54 ^d
izobornil-acetat	4,18 ± 0,39 ^{ab}	4,59 ± 1,36 ^a	3,01 ± 0,12 ^c	2,91 ± 0,33 ^c	3,41 ± 0,18 ^{bc}	3,23 ± 0,13 ^{bc}
Σ acetatnih estera	2201,89 ± 182,62 ^a	1451,69 ± 163,47 ^b	1043,09 ± 15,89 ^c	948,69 ± 160,49 ^c	1002,67 ± 76,69 ^c	814,96 ± 138,41 ^c

Nastavak tablice 12.

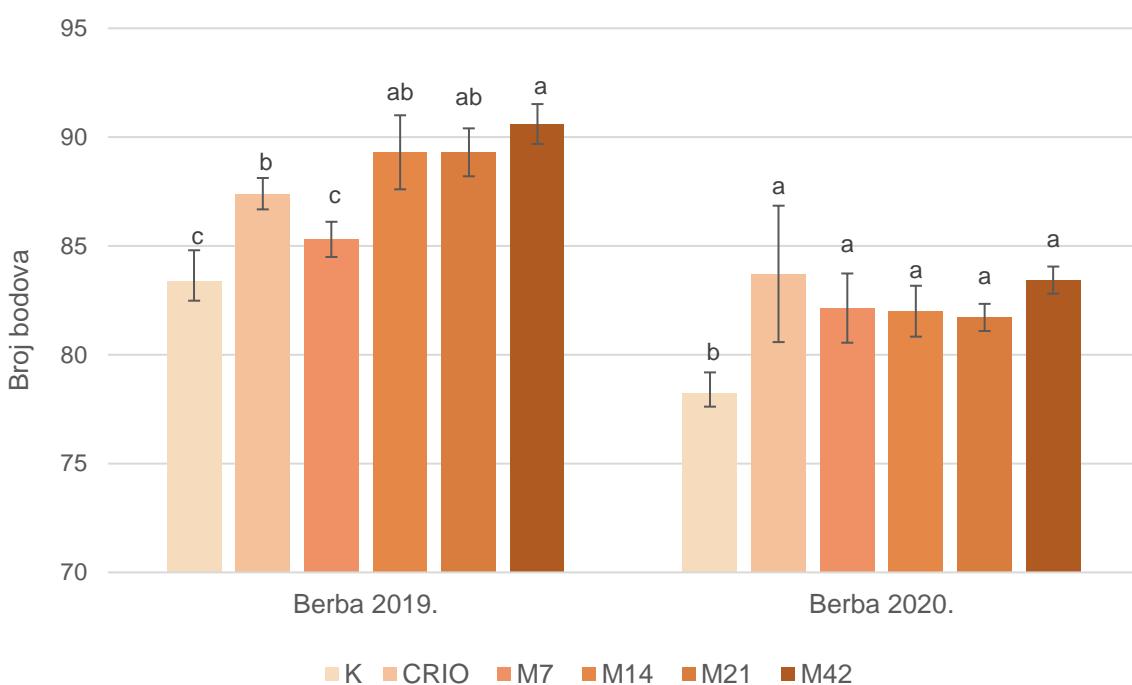
Hlapljivi spojevi arome vina ($\mu\text{g/L}$)	Tretman					
	K	CARIO	M7	M14	M21	M42
Ostali esteri						
etil-laktat	139173,89 \pm 3750,85 ^b	54531,34 \pm 6385,57 ^d	90740,8 \pm 1963,63 ^c	134776,29 \pm 13682,94 ^b	167437,21 \pm 36617,14 ^{ab}	184199,58 \pm 22672,22 ^a
dietil-sukcinat	8189,82 \pm 324,98 ^c	9195,13 \pm 244,93 ^c	9430,38 \pm 995,76 ^c	8984,99 \pm 132,59 ^c	38675,41 \pm 1369,28 ^a	13472,08 \pm 2108,37 ^b
izoamil-propanoat	0,12 \pm 0,002 ^c	0,10 \pm 0,001 ^c	0,23 \pm 0,029 ^{ab}	0,26 \pm 0,026 ^a	0,16 \pm 0,103 ^{bc}	0,14 \pm 0,063 ^{bc}
izoamil-laktat	8758,39 \pm 659,14 ^c	2493,41 \pm 435,57 ^e	5688,12 \pm 1206,36 ^d	9749,72 \pm 1285,01 ^c	12264,15 \pm 421,27 ^b	15311,49 \pm 215,8 ^a
n-heksil-salicilat	5,56 \pm 0,58 ^b	8,92 \pm 3,29 ^a	7,29 \pm 0,97 ^{ab}	6,44 \pm 1,96 ^{ab}	7,24 \pm 0,77 ^{ab}	6,84 \pm 0,46 ^{ab}
Σ ostalih estera	156127,77 \pm 4245,66 ^b	66228,92 \pm 6938,65 ^d	105866,82 \pm 1811,02 ^c	153517,7 \pm 15005,51 ^b	218384,17 \pm 37121,09 ^a	212990,13 \pm 20644,66 ^a
Benzenoidi						
benzaldehid	1,75 \pm 0,04 ns	2,35 \pm 0,57 ns	2,43 \pm 1,21 ns	2,09 \pm 0,94 ns	2,62 \pm 1,3 ns	3,24 \pm 1,72 ns
Laktoni						
γ -nonalakton	13,49 \pm 1,8 ^d	27,81 \pm 4,38 ^c	55,91 \pm 2,76 ^a	30,42 \pm 6,88 ^c	37,99 \pm 4,94 ^b	42,66 \pm 1,6 ^b

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CARIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost \pm standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$), ns – razlika nije statistički značajna.

4.8. Senzorna svojstva vina

4.8.1. O.I.V. metoda 100 bodova

Rezultati senzorne analize vina 'Malvazija istarska' dobiveni O.I.V. metodom 100 bodova, prikazani su u Grafikonu 5 za 2019. i 2020. godinu. Vina svih tretmana ocjenjena su visokim ocjenama u obje godine istraživanja. U 2019. godini utvrđene su značajne razlike između pojedinih tretmana na temelju ukupne ocjene za pojedino vino. Vina tretmana produljene poslijefermentacijske maceracije (M21 i M42) te tretmana 14-dnevne maceracija masulja (M14) senzorno su najbolje ocijenjena prema metodi 100 bodova. Značajno nižom ocjenom ocijenjena su vina tretmana CRIO, dok su vina tretmana K i M7 ocijenjena najnižim ocjenama. Ocjene senzorne analize vina iz berbe 2020. ukazuju na nešto manje razlike između vina pojedinih tretmana. Naime, sva vina tretmana maceracije (CRIO, M7, M14, M21 i M42) ocijenjena su visokim ocjenama te između njih nije utvrđena značajna razlika. I u ovoj godini, značajno najnižom ocjenom ocijenjeno vino je ono kontrolnog tretmana (K).



Grafikon 5. Ocjene senzorne analize vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' berbe 2019. i 2020 prema O.I.V. metodi 100 bodova

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$).

4.8.2. Kvantitativna deskriptiva senzorna analiza

Rezultati kvantitativne deskriptivne senzorne analize vina 'Malvazija istarska' prikazani su u Tablici 13, Grafikonu 6 i Grafikonu 8 za 2019. te Tablici 14, Grafikonu 7 i Grafikonu 9 za 2020. godinu. Od svojstava mirisa, detektirani su sljedeće skupine: *cijetni*, *voćni*, *suhog/prosušeno voće*, *orašasto voće*, *biljno*, *začinsko/aromatično bilje*, *sovinjonski/tiolni*, *muškatni* te skupina *ostalih mirisa* (Grafikon 6 i 7).

Najveći intenzitet grupe *cijetnih* mirisa u vinima berbe 2019. zabilježen je u vinima tretmana maceracije CRIOD, M14, M21 i M42, dok su tretmani K i M7 ostvarili najslabije ocjene u ovoj skupini mirisa. U 2020. godini, najveći intenzitet cijetnih mirisa zabilježen je u tretmanima K, CRIOD, M7 i M42, a vina tretmana M14 i M21 ocijenjena su nižim ocjenama. U vinima iz berbe 2019. godine prevladavale su arome *akacije*, *bazge*, *lipe* te u nešto nižim intenzitetima arome *jasmina* i *kamilice*, dok su u 2020. godini prevladavale arome *akacije*, *bazge*, *lipe* i *jasmina*.

U 2019. godini, najveći intenzitet *voćnih* mirisa zabilježen je u vinima tretmana CRIOD, M14, M21 i M42, a najniži u tretmanu M7. U 2020. godini, zabilježena je značajna razlika jedino između tretmana CRIOD koji je postigao najviše ocjene, i tretmana M21 sa najnižim ocjenama. U obje godine istraživanja, tri najzastupljenije voćne arome koje su prevladavale u vinima jesu arome *marelice*, *breskve* i *jabuke*.

Značajno najveći intenzitet mirisa *suhog/prosušenog voća* u 2019. godini zabilježen je u tretmanu M42. U ovoj skupini mirisa, detektirane su arome *grožđica*, *smokve*, *šljive* i *marelice*, od kojih je najviše prevladavao miris *grožđica*, s najvišim vrijednostima u tretmanima M21 i M42. U 2020. godini, tretmani M14, M21 i M42 postigli su najviše intenzitete mirisa *suhog/prosušenog voća*, dok u tretmanu K, ova skupina mirisa uopće nije detektirana. U ovoj godini prevladavale su arome *grožđica* i *marelica*, od kojih su *groždice* bile najviše zastupljene u tretmanima M14, M21 i M42, a *marelice* u tretmanima M21 i M42. U 2019. godini, skupina mirisa *orašasto voće* detektirana je samo u tri tretmana, M14, M21 i M42, od kojih su najviše vrijednosti postignute u produljenim poslijefermentacijskim maceracijama, M21 i M42. Detektirani su mirisi *lješnjaka* i *badema*, od čega je *lješnjak* detektiran jedino u tretmanu M42, a *badem* u tretmanima M14, M21 i M42, sa najvišim zabilježenim vrijednostima u tretmanima M21 i M42. U 2020. godini, skupina mirisa *orašasto voće* detektirana je u svim tretmanima, a najviše vrijednosti zabilježene su u tretmanima M21 i M42. Uz *lješnjak* i *badem*, u ovoj godini detektirana je i aroma *oraha*, ali razlike u intenzitetu arome *oraha* između vina svih tretmana nisu bile značajne. *Lješnjak* je detektiran jedino u tretmanima M21 i M42 između kojih nije bilo značajnih razlika, dok je najveći intenzitet *badema* detektiran u tretmanima M21 i M42.

U 2019. godini, najveći intenzitet skupine mirisa *biljni* zabilježen je u tretmanima M14, M21 i M42, a u 2020. godini u tretmanima M7, M14, M21 i M42. U obje godine istraživanja detektirani su sljedeći mirisi iz skupine *biljni: trava, sijeno, čaj, duhan i suho lišće*, od kojih su najviše prevladavali mirisi *trave, čaja i duhana*. Između tretmana zabilježene su značajne razlike u pogledu intenziteta pojedinih aroma, osim u slučaju arome *suhog lišća* u 2019. godini i arume *duhana* u 2020. godini.

Promatraljući skupinu mirisa *začinsko/aromatično bilje*, u obje godine istraživanja zabilježeni su najviši intenziteti u tretmanima maceracije M14, M21 i M42. U ovoj skupini mirisa detektirane su arume *vrijeska, lovora, mente, papra, anisa i komorača*. U 2019. godini od svih aroma jedino se intenziteta arume *komorača* nije značajno razlikovalo između tretmana, dok u 2020. godini nije bilo značajnih razlika između tretmana u pogledu intenziteta arume *lovora, papra, anisa i komorača*.

U skupini *sovinjonskih/tiolnih* mirisa detektirane su arume *marakuje, grejpfruta, dinje i brnistre* u obje godine istraživanja, dok je u 2019. godini detektirana i arume *lista rajčice*. Tretmani maceracije CRIO, M14, M21 i M42 postigli su značajno najviše intenzitete skupine mirisa *sovinjonski/tiolni* u 2019. godini, dok je u sljedećoj godini značajna razlika u pogledu intenziteta ove skupine mirisa utvrđena jedino između tretmana CRIO i M21.

Skupina mirisa *muškatno* u 2019. godini razlikovala se jedino između tretmana CRIO i M7, od kojih M7 pokazuje značajno niži intenzitet ove skupine mirisa. U 2020. godini, tretman CRIO pokazuje značajno više intenzitete *muškatne* arume od tretmana M14, M21 i M42. U ovoj skupini mirisa detektirane su arume *ruže i citrusa*, a u 2019. godini i *kamfora* koji je detektiran jedino u tretmanima M14 i M42 između kojih nije bilo značajne razlike.

Od ostalih mirisa, u obje godine istraživanja detektirane su arume *tostiranog kruha, meda, voska, maslaca i crnogorične smole*.

Svojstva okusa vina pojedinih tretmana prikazana su u Tablici 13 i Grafikonu 8 za 2019. i Tablici 14 i Grafikonu 9 za 2020. godinu. U obje godine istraživanja nije bilo značajnih razlika između tretmana u pogledu intenziteta *svježine*. Intenzitet kiselosti se u 2019. godini razlikovao jedino između tretmana K i M42, od kojih je tretman K pokazao značajno veći intenzitet kiselosti, dok u 2020. godini nije bilo značajnih razlika između tretmana u intenzitetu kiselosti. U berbi 2019. godine, intenzitet svojstva *tijelo/punoća*, značajno se razlikovao između tretmana te je najviše vrijednosti postigao u tretmanima M14 i M42, a u 2020. godini u tretmanu M42. Tretmani maceracije u trajanju od 14, 21 i 42 dana postigli su najviše intenzitete *slatkoće* u 2019. godini dok je naredne godine najveći intenzitet *slatkoće* imalo vino tretmana M42. *Viskozitet* je kao svojstvo okusa najviše percipiran u tretmanima M14 i M42 u 2019. godini, a u 2020. godini u tretmanima M7, M14, M21 i M42. Najveći intenzitet gorčine u 2019. godini zabilježen je u tretmanu M14, M21 i M42, a u 2020. godini u tretmanima M7, M14, M21 i M42. U 2019. godini nije bilo značajnih razlika između

tretmana u intenzitetu svojstva *astringentnost*, dok je u 2020. godini najveći intenzitet *astringentosti* zabilježen u tretmanima M7, M14, M21 i M42.. Utvrđene su značajne razlike između tretmana s obzirom na percepciju *zastupljenosti tanina* u vinima. U 2019. godini, tretmani K i CRIOD postigli su značajno niže intenzitete *zastupljenosti tanina* od ostalih tretmana maceracije. Sličan trend ponovljen je i u 2020. godini, gdje su M14, M21 i M42 postigli su najviše intenzitete.

Okusno svojstvo *kvalitete (zrelih/mekih) tanina*, u 2019. godini pokazuje najviše intenzitete u tretmanima M14, M21 i M42, dok su u 2020. godini ti intenziteti bili najviši u tretmanima M21 i M42. U obje godine istraživanja, svojstva okusa *aftertaste kakvoća* i *aftertaste intentzitet* pokazuju naviše intenzitete u tretmanima M14, M21 i M42, a u 2020. i u tretmanu CRIOD.

U 2019. godini, u vinima tretmana CRIOD, M14 i M21 utvrđeni su najviši intenziteti za svojstvo *tipičnost mirisa*. *Tipičnost mirisa* i *opći dojam tipičnosti* postigli su najveće intenzitete u tretmanu M14. U 2020. godini, nisu utvrđene značajne razlike između tretmana u pogledu *tipičnosti mirisa* i *okusa*, dok se u slučaju općeg dojma tipičnosti jedino istaknuo tretman M21 kao tretman s nešto nižim intenzitetom ovog svojstva ali ne i značajno različitim u odnosu na tretmane CRIOD, M7 i M42. Promatraljući *ukupan dojam vina* 2019. godine, utvrđene su značajne razlike između tretmana prema kojima su tretmani M14 i M42 ostvarili najviše bodova, dok se tretmani K i M7 ističu sa značajno najmanje bodova. U 2020. godini su razlike između tretmana slabije izražene, iako je utvrđena značajna razlika između tretmana K i tretmana M21 i M42.

Pearsonovi koeficijenti korelacije (r) za utvrđivanje povezanosti između fizikalno-kemijskih parametra vina i senzornih svojstava okusa prikazani su u Tablici 15 za 2019. godinu i Tablici 16 za 2020. godinu. Visoka negativna, značajna korelacija utvrđena je između stvarnog alkohola i većine svojstava okusa (*tijelo/punoća*, *slatkoća*, *viskozitet*, *gorčina*, *kvaliteta tanina*) u 2019. godini. Suprotno, visoka pozitivna, značajna korelacija zabilježena je između ukupnih fenola koji uz ranije navedena svojstva značajno koreliraju i sa svojstvom *zastupljenost tanina*. Ukupni suhi ekstrakt pokazuje značajnu korelaciju sa svojstvima *tijelo/punoća* i *gorčina*, pepeo sa *zastupljenost tanina*, a pH sa svojstvima *tijelo/punoća*, *slatkoća*, *viskozitet* i *kvaliteta tanina*, te negativno sa svojstvom *kiselost*. Ostali parametri kao što su reducirajući šećeri, ukupna i hlapljiva kiselost ne pokazuju značajnu korelaciju sa svojstvima okusa pri razini značajnosti $p < 0,05$. U 2020. godini ukupni fenoli značajno su i pozitivno korelirali sa svojstvima *gorčina*, *astringentnost* i *zastupljenost tanina*. Ukupni suhi ekstrakt pokazao je značajnu korelaciju sa svojstvima *astringentnost* i *zastupljenost tanina*, reducirajući šećeri s *tijelo/punoća* i *astringentnost*, a pepeo s *tijelo/punoća*, *slatkoća*, *astringentnost* i *zastupljenost tanina*. U ovoj godini, stvarni alkohol, pH, ukupna i hlapljiva kiselost nisu pokazali značajnu korelaciju sa svojstvima okusa.

Tablica 13. Rezultati kvantitativne deskriptivne senzorne analize vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Miris						
CVJETNI	6,13 ± 0,47 ^{bc}	7,13 ± 0,31 ^a	5,50 ± 0,70 ^c	6,87 ± 0,15 ^a	6,73 ± 0,21 ^{ab}	6,93 ± 0,21 ^a
akacija	6,03 ± 0,46 ^{bc}	7,15 ± 0,22 ^a	5,33 ± 0,75 ^c	6,93 ± 0,21 ^a	6,70 ± 0,36 ^{ab}	6,47 ± 0,51 ^{ab}
bijeli glog	1,17 ± 0,65 ^a	1,40 ± 0,02 ^a	n.d.	1,47 ± 0,64 ^a	0,33 ± 0,58 ^b	n.d.
karanfil	0,60 ± 0,60 ^{ab}	0,40 ± 0,40 ^b	0,67 ± 0,31 ^{ab}	0,80 ± 0,35 ^{ab}	0,60 ± 0,60 ^{ab}	1,27 ± 0,50 ^a
bazga	5,43 ± 0,92 ^a	5,80 ± 0,66 ^a	4,07 ± 0,40 ^b	5,37 ± 0,12 ^a	5,77 ± 0,74 ^a	4,67 ± 0,90 ^{ab}
lipa	5,50 ± 0,60 ^{ab}	6,07 ± 0,46 ^a	4,90 ± 0,82 ^b	6,00 ± 0,61 ^a	6,33 ± 0,31 ^a	6,43 ± 0,49 ^a
jasmin	2,73 ± 0,70 ^a	4,67 ± 0,76 ^a	2,00 ± 1,91 ^b	3,87 ± 1,10 ^a	3,80 ± 0,72 ^a	3,80 ± 1,31 ^a
ljubičica	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,40 ± 0,69 ns
cvijet naranča	0,20 ± 0,35 ^d	1,07 ± 0,31 ^{cd}	0,47 ± 0,50 ^d	1,40 ± 0,80 ^{bc}	2,00 ± 0,53 ^{ab}	2,87 ± 0,31 ^a
kamilica	3,03 ± 0,32 ^b	4,47 ± 0,42 ^a	3,47 ± 0,81 ^b	3,00 ± 0,53 ^b	3,80 ± 0,40 ^{ab}	3,67 ± 0,12 ^{ab}
VOĆNI	5,90 ± 0,20 ^b	6,57 ± 0,32 ^a	5,33 ± 0,40 ^c	6,63 ± 0,25 ^a	6,17 ± 0,38 ^{ab}	6,57 ± 0,25 ^a
marelica	5,33 ± 1,08 ^{bc}	6,07 ± 0,72 ^{abc}	5,03 ± 0,55 ^c	6,73 ± 0,23 ^a	6,03 ± 0,35 ^{abc}	6,17 ± 0,47 ^{ab}
breskva	4,90 ± 0,46 ^{bc}	5,87 ± 0,47 ^a	4,50 ± 0,50 ^c	5,67 ± 0,50 ^{ab}	6,03 ± 0,15 ^a	6,10 ± 0,56 ^a
jabuka	4,90 ± 0,80 ^{bc}	5,63 ± 0,25 ^{ab}	3,97 ± 0,55 ^{cd}	6,00 ± 0,72 ^a	5,10 ± 0,78 ^{ab}	3,70 ± 0,10 ^d
banana	2,63 ± 0,35 ns	3,27 ± 0,42 ns	2,87 ± 1,30 ns	3,67 ± 0,46 ns	3,00 ± 0,20 ns	3,6 ± 1,11 ns
šljiva	n.d.	n.d.	0,27 ± 0,46	n.d.	n.d.	n.d.
dunja	0,77 ± 0,15 ^{bc}	1,60 ± 0,53 ^a	1,33 ± 0,61 ^{ab}	0,73 ± 0,42 ^{bc}	1,47 ± 0,12 ^{ab}	0,33 ± 0,58 ^c
limun	2,38 ± 0,51 ^{ab}	3,00 ± 0,20 ^a	2,00 ± 0,40 ^b	2,47 ± 0,95 ^{ab}	3,00 ± 0,02 ^a	2,67 ± 0,61 ^{ab}
ananas	0,53 ± 0,42 ^{bc}	1,67 ± 0,81 ^a	0,47 ± 0,42 ^c	1,27 ± 0,50 ^{abc}	1,27 ± 0,12 ^{abc}	1,33 ± 0,12 ^{ab}
papaja	n.d.	0,07 ± 0,12 ^b	n.d.	n.d.	n.d.	0,73 ± 0,58 ^a
SUHO/PROSUŠENO VOĆE	0,27 ± 0,23 ^d	0,87 ± 0,50 ^{cd}	1,53 ± 0,31 ^{bc}	2,27 ± 0,70 ^b	2,60 ± 0,53 ^b	3,40 ± 0,01 ^a
grožđice	0,13 ± 0,23 ^e	0,60 ± 0,53 ^{de}	1,33 ± 0,31 ^{cd}	2,07 ± 0,90 ^{bc}	2,40 ± 0,69 ^{ab}	3,20 ± 0,20 ^a
smokve	n.d.	0,47 ± 0,50 ^c	0,13 ± 0,23 ^c	0,80 ± 0,35 ^{bc}	1,40 ± 0,69 ^{ab}	1,67 ± 0,42 ^a

Nastavak tablice 13.

Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
šljive	n.d.	n.d.	0,27 ± 0,12 ^b	0,40 ± 0,02 ^{ab}	0,80 ± 0,35 ^{ab}	0,93 ± 0,76 ^a
marelice	0,27 ± 0,23 ^c	0,93 ± 0,50 ^{bc}	0,87 ± 0,23 ^{bc}	1,60 ± 0,40 ^b	1,87 ± 0,42 ^{ab}	2,67 ± 0,61 ^a
ORAŠASTO VOĆE	n.d.	n.d.	n.d.	0,20 ± 0,35 ^b	0,40 ± 0,40 ^{ab}	0,80 ± 0,35 ^a
lješnjak	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,33 ± 0,31 ns
badem	n.d.	n.d.	n.d.	0,20 ± 0,35 ^b	0,40 ± 0,40 ^{ab}	0,73 ± 0,42 ^a
BILJNI	2,77 ± 0,25 ^b	2,77 ± 0,40 ^b	3,03 ± 0,25 ^b	3,70 ± 0,10 ^a	3,53 ± 0,40 ^a	3,90 ± 0,10 ^a
trava	2,53 ± 0,12 ^{ab}	2,20 ± 0,40 ^b	2,40 ± 0,02 ^{ab}	2,73 ± 0,12 ^a	2,60 ± 0,35 ^{ab}	2,27 ± 0,23 ^b
sijeno	1,17 ± 0,15 ^c	1,87 ± 0,61 ^{bc}	1,93 ± 0,12 ^{bc}	3,33 ± 0,31 ^a	2,53 ± 0,58 ^{ab}	3,27 ± 0,64 ^a
čaj	1,17 ± 1,32 ^c	1,53 ± 1,36 ^{bc}	1,87 ± 1,67 ^{bc}	3,00 ± 0,20 ^{abc}	3,40 ± 0,40 ^{ab}	3,87 ± 0,23 ^a
duhan	0,80 ± 0,02 ^b	0,20 ± 0,35 ^b	0,67 ± 0,12 ^b	0,87 ± 0,42 ^b	0,33 ± 0,58 ^b	1,87 ± 0,12 ^a
suho lišće	0,63 ± 0,55 ns	0,20 ± 0,35 ns	0,33 ± 0,58 ns	0,73 ± 0,23 ns	0,20 ± 0,35 ns	0,27 ± 0,46 ns
ZAČINSKO/AROMATIČNO BILJE	1,83 ± 0,40 ^c	2,73 ± 0,31 ^b	2,73 ± 0,12 ^b	3,33 ± 0,12 ^{ab}	3,02 ± 0,78 ^{ab}	3,63 ± 0,06 ^a
vrijesak	n.d.	0,13 ± 0,23 ^c	0,47 ± 0,42 ^{bc}	0,80 ± 0,35 ^{ab}	0,83 ± 0,59 ^{ab}	1,27 ± 0,23 ^a
lovor	n.d.	n.d.	0,40 ± 0,35 ^{ab}	0,20 ± 0,35 ^{ab}	0,53 ± 0,23 ^a	0,13 ± 0,23 ^{ab}
menta	1,73 ± 0,31 ^c	2,20 ± 0,20 ^b	2,33 ± 0,31 ^{ab}	2,67 ± 0,23 ^a	2,50 ± 0,10 ^{ab}	2,40 ± 0,02 ^{ab}
papar	n.d.	0,33 ± 0,31 ^b	0,67 ± 0,46 ^{ab}	0,80 ± 0,02 ^a	0,60 ± 0,02 ^{ab}	0,27 ± 0,12 ^b
anis	0,87 ± 0,50 ^b	2,20 ± 0,35 ^a	1,07 ± 1,01 ^b	2,07 ± 0,12 ^a	2,07 ± 0,61 ^a	2,60 ± 0,20 ^a
komorač	n.d.	0,27 ± 0,46	0,40 ± 0,02	0,47 ± 0,42	0,40 ± 0,40	0,53 ± 0,42
SOVINJONSKI/TIOLNI	3,00 ± 0,40 ^b	4,03 ± 0,78 ^a	3,00 ± 0,20 ^b	4,07 ± 0,58 ^a	4,00 ± 0,35 ^a	4,13 ± 0,42 ^a
marakuja	1,93 ± 0,46 ^b	3,30 ± 0,46 ^a	1,60 ± 0,35 ^b	3,07 ± 0,12 ^a	3,00 ± 0,20 ^a	3,27 ± 0,12 ^a
grejpfrut	2,73 ± 0,42 ^{bc}	3,57 ± 0,81 ^a	2,67 ± 0,23 ^b	3,53 ± 0,23 ^a	3,47 ± 0,31 ^{ab}	3,27 ± 0,12 ^{ab}
dinja	2,60 ± 0,35 ^{bc}	3,57 ± 0,47 ^a	2,13 ± 0,50 ^c	3,27 ± 0,64 ^{ab}	3,13 ± 0,81 ^{ab}	3,47 ± 0,31 ^a
brnistra (žutilovka)	0,67 ± 0,23 ^c	1,73 ± 0,81 ^{ab}	0,67 ± 0,12 ^c	1,27 ± 0,31 ^{bc}	1,93 ± 0,81 ^{ab}	2,47 ± 0,76 ^a

Nastavak tablice 13.

Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
rajčica list	n.d.	n.d.	0,40 ± 0,40 ns	n.d.	0,47 ± 0,50 ns	0,13 ± 0,23 ns
MUŠKATNI	3,53 ± 0,31 ^{ab}	3,83 ± 0,64 ^a	2,73 ± 0,55 ^b	3,33 ± 0,61 ^{ab}	3,10 ± 0,44 ^{ab}	3,00 ± 0,20 ^{ab}
ruža	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,33 ± 0,31 ^a
citrusi	3,53 ± 0,31 ^{ab}	3,83 ± 0,64 ^a	2,73 ± 0,55 ^b	3,40 ± 0,60 ^{ab}	3,10 ± 0,44 ^{ab}	2,87 ± 0,12 ^b
kamfor	n.d.	n.d.	n.d.	0,27 ± 0,46 ns	n.d.	0,13 ± 0,23 ns
OSTALO	0,47 ± 0,50 ^d	1,87 ± 0,61 ^c	3,27 ± 0,61 ^b	4,93 ± 0,12 ^a	4,9 ± 0,96 ^a	5,87 ± 0,23 ^a
tostirani kruh	n.d.	n.d.	n.d.	0,40 ± 0,69 ^b	1,20 ± 0,69 ^a	1,27 ± 0,42 ^a
med	0,47 ± 0,50 ^e	1,73 ± 0,50 ^d	2,83 ± 0,35 ^c	3,93 ± 0,81 ^b	3,73 ± 0,81 ^{bc}	5,33 ± 0,12 ^a
vosak	0,27 ± 0,23 ^c	1,07 ± 1,15 ^c	2,80 ± 0,69 ^b	3,80 ± 0,35 ^{ab}	4,27 ± 0,92 ^a	4,80 ± 0,53 ^a
maslac	n.d.	0,47 ± 0,81 ^{cd}	1,53 ± 0,12 ^{bc}	2,53 ± 0,50 ^{ab}	2,87 ± 1,33 ^{ab}	3,87 ± 0,99 ^a
rogač	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
crnogorična smola	n.d.	0,33 ± 0,42 ^c	2,67 ± 1,21 ^b	3,87 ± 0,46 ^{ab}	3,07 ± 1,10 ^b	4,53 ± 0,46 ^a
Okus						
svježina	7,20 ± 0,40 ns	7,03 ± 0,25 ns	6,93 ± 0,12 ns	7,17 ± 0,35 ns	6,93 ± 0,12 ns	6,83 ± 0,06 ns
kiselost	6,13 ± 0,42 ^a	5,63 ± 0,15 ^{ab}	5,93 ± 0,42 ^{ab}	5,77 ± 0,15 ^{ab}	5,73 ± 0,12 ^{ab}	5,43 ± 0,32 ^b
tijelo/punoča	6,57 ± 0,15 ^c	7,63 ± 0,25 ^d	7,77 ± 0,60 ^{cd}	8,53 ± 0,25 ^{ab}	8,30 ± 0,26 ^{bc}	9,10 ± 0,26 ^a
slatkoča	5,00 ± 0,35 ^c	6,13 ± 0,12 ^b	5,43 ± 0,38 ^c	7,13 ± 0,31 ^a	6,80 ± 0,53 ^a	7,43 ± 0,38 ^a
viskozitet	6,17 ± 0,49 ^d	7,00 ± 0,36 ^c	7,07 ± 0,64 ^c	8,13 ± 0,23 ^{ab}	7,87 ± 0,49 ^b	8,73 ± 0,12 ^a
gorčina	2,73 ± 0,12 ^c	3,00 ± 0,35 ^{bc}	3,13 ± 0,31 ^{abc}	3,20 ± 0,35 ^{ab}	3,00 ± 0,02 ^{bc}	3,47 ± 0,12 ^a
astringentnost	2,60 ± 0,02 ns	2,93 ± 0,12 ns	3,27 ± 0,31 ns	3,20 ± 0,40 ns	6,07 ± 5,14 ns	3,47 ± 0,12 ns
zastupljenost tanina	3,07 ± 0,31 ^b	3,73 ± 0,23 ^b	4,53 ± 0,50 ^{ab}	7,77 ± 4,45 ^a	4,80 ± 0,35 ^{ab}	4,80 ± 0,40 ^{ab}
kvaliteta (zreli/mek) tanina	7,00 ± 0,72 ^d	8,00 ± 0,26 ^{bc}	7,63 ± 0,06 ^{cd}	8,73 ± 0,31 ^a	8,57 ± 0,32 ^{ab}	8,57 ± 0,15 ^{ab}
aftertaste kakvoča	7,37 ± 0,23 ^c	8,10 ± 0,26 ^b	7,77 ± 0,15 ^{bc}	9,00 ± 0,20 ^a	8,70 ± 0,46 ^a	8,80 ± 0,10 ^a
aftertaste intenzitet	7,37 ± 0,32 ^d	8,18 ± 0,08 ^{bc}	7,87 ± 0,12 ^c	9,00 ± 0,21 ^a	8,57 ± 0,47 ^{ab}	9,00 ± 0,17 ^a

Nastavak tablice 13.

Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Svojstvo tipičnosti						
tipičnost mirisa	7,93 ± 0,21 ^{cd}	8,50 ± 0,10 ^{ab}	7,73 ± 0,38 ^d	8,63 ± 0,25 ^a	8,40 ± 0,20 ^{ab}	8,20 ± 0,20 ^{bc}
tipičnost okusa	7,83 ± 0,12 ^c	8,40 ± 0,17 ^b	7,77 ± 0,15 ^c	8,85 ± 0,13 ^a	8,47 ± 0,12 ^b	8,53 ± 0,12 ^b
opći dojam tipičnosti	7,90 ± 0,10 ^c	8,43 ± 0,12 ^b	7,83 ± 0,21 ^c	8,80 ± 0,17 ^a	8,50 ± 0,10 ^b	8,37 ± 0,15 ^b
Ukupan dojam vina	7,80 ± 0,20 ^d	8,63 ± 0,15 ^c	8,03 ± 0,23 ^d	9,13 ± 0,06 ^{ab}	8,90 ± 0,36 ^{bc}	9,37 ± 0,06 ^a

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$), ns – razlika nije statistički značajna; n.d. – nije detektirano

Tablica 14. Rezultati kvantitativne deskriptivne senzorne analize vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Miris						
CVJETNI	6,01 ± 0,51 ^a	6,36 ± 0,40 ^a	6,14 ± 0,52 ^a	5,02 ± 0,77 ^b	4,79 ± 0,76 ^b	5,43 ± 0,31 ^{ab}
akacija	5,55 ± 1,11 ^{ab}	6,19 ± 0,54 ^a	5,93 ± 0,69 ^{ab}	4,74 ± 0,65 ^{bc}	3,86 ± 1,03 ^c	4,98 ± 0,04 ^{abc}
karanfil	0,43 ± 0,51 ns	1,05 ± 0,73 ns	0,52 ± 0,46 ns	1,19 ± 1,09 ns	1,05 ± 0,54 ns	0,76 ± 0,72 ns
bazga	4,38 ± 1,07 ^{ab}	3,90 ± 1,01 ^{abc}	4,79 ± 0,37 ^a	3,47 ± 0,30 ^{bc}	3,15 ± 0,25 ^c	3,29 ± 0,25 ^{bc}
lipa	4,10 ± 1,09 ^{ab}	4,85 ± 0,79 ^a	4,43 ± 0,4 ^{ab}	4,55 ± 0,53 ^{ab}	3,12 ± 1,23 ^b	4,86 ± 0,38 ^a
jasmin	2,66 ± 0,91 ^{ab}	2,90 ± 1,78 ^a	2,86 ± 1,24 ^a	0,83 ± 0,04 ^{bc}	1,71 ± 0,99 ^{abc}	0,67 ± 0,65 ^a
cvijet badem	0,29 ± 0,25 ^{abc}	0,24 ± 0,41 ^{bc}	0,86 ± 0,02 ^a	n.d.	n.d.	0,62 ± 0,65 ^{ab}
cvijet naranča	n.d.	n.d.	0,24 ± 0,41 ns	0,19 ± 0,33 ns	0,14 ± 0,25 ns	0,14 ± 0,25 ns
kamilica	1,62 ± 0,54 ns	1,95 ± 0,3 ns	1,99 ± 0,5 ns	1,88 ± 0,69 ns	1,84 ± 0,04 ns	1,76 ± 0,46 ns
VOĆNI	5,29 ± 0,58 ^{ab}	5,48 ± 0,48 ^a	5,33 ± 0,4 ^{ab}	4,76 ± 0,34 ^{ab}	4,55 ± 0,8 ^b	4,64 ± 0,33 ^{ab}
marelica	3,90 ± 1,16 ns	3,67 ± 0,81 ns	3,76 ± 0,59 ns	3,33 ± 0,33 ns	2,98 ± 0,85 ns	3,43 ± 0,37 ns
breskva	2,53 ± 1,29 ^{ab}	1,43 ± 0,43 ^b	2,76 ± 1,15 ^{ab}	2,86 ± 0,72 ^{ab}	2,79 ± 0,63 ^{ab}	3,13 ± 0,49 ^a
jabuka	4,76 ± 0,70 ^{ab}	5,02 ± 1,03 ^a	4,85 ± 0,25 ^a	4,19 ± 0,42 ^{ab}	3,60 ± 1,03 ^b	3,81 ± 0,22 ^{ab}
banana	2,53 ± 0,72 ns	3,05 ± 0,22 ns	2,62 ± 1,33 ns	2,62 ± 0,86 ns	2,11 ± 0,72 ns	1,99 ± 1,03 ns
šljiva	0,14 ± 0,25 ns	0,19 ± 0,33 ns	0,24 ± 0,41 ns	n.d.	n.d.	n.d.
dunja	1,95 ± 0,50 ns	2,76 ± 1,2 ns	2,81 ± 0,86 ns	2,53 ± 0,58 ns	2,69 ± 0,7 ns	2,74 ± 0,78 ns
limun	2,81 ± 0,81 ns	2,86 ± 1,13 ns	2,19 ± 1,09 ns	2,24 ± 0,22 ns	2,29 ± 0,29 ns	2,05 ± 0,16 ns
ananas	0,38 ± 0,36 ns	n.d.	0,43 ± 0,24 ns	n.d.	n.d.	n.d.
papaja	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SUHO/PROSUŠENO VOĆE	n.d.	0,48 ± 0,5 ^c	2,48 ± 0,04 ^b	2,76 ± 0,9 ^{ab}	3,03 ± 0,41 ^{ab}	3,38 ± 0,45 ^a
grožđice	n.d.	0,29 ± 0,5 ^c	1,55 ± 0,4 ^b	2,02 ± 1,04 ^{ab}	2,76 ± 0,48 ^a	2,85 ± 0,25 ^a
smokve	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,33 ± 0,3 ns	0,48 ± 0,5 ns

Nastavak tablice 14.

Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
šljive	n.d.	0,19 ± 0,33 ns	0,24 ± 0,41 ns	0,14 ± 0,25 ns	0,52 ± 0,5 ns	0,14 ± 0,25 ns
marelice	n.d.	0,19 ± 0,22 ^c	2,17 ± 0,15 ^b	2,03 ± 1,25 ^b	2,19 ± 0,29 ^{ab}	3,19 ± 0,5 ^a
ORAŠASTO VOĆE	0,67 ± 0,41 ^d	0,99 ± 0,16 ^{cd}	1,52 ± 0,46 ^{bc}	1,60 ± 0,46 ^{bc}	2,02 ± 0,50 ^{ab}	2,40 ± 0,23 ^a
orah	n.d.	0,24 ± 0,41 ns	0,14 ± 0,25 ns	n.d.	n.d.	0,19 ± 0,33 ns
lješnjak	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,38 ± 0,36 ns	0,24 ± 0,22 ns
badem	0,67 ± 0,41 ^d	0,99 ± 0,16 ^{cd}	1,52 ± 0,46 ^{bc}	1,60 ± 0,46 ^{bc}	2,02 ± 0,50 ^{ab}	2,4 ± 0,23 ^a
BILJNI	3,05 ± 0,22 ^b	3,05 ± 0,22 ^b	4,02 ± 0,14 ^a	4,55 ± 0,77 ^a	4,29 ± 0,52 ^a	4,64 ± 0,19 ^a
trava	1,64 ± 0,71 ^a	1,38 ± 0,65 ^{ab}	0,81 ± 0,42 ^{ab}	1,52 ± 0,83 ^a	0,57 ± 0,51 ^{ab}	0,38 ± 0,33 ^b
sijeno	2,19 ± 0,71 ^c	2,50 ± 0,7 ^c	2,81 ± 0,09 ^{bc}	4,09 ± 0,93 ^a	3,57 ± 0,87 ^{abc}	3,93 ± 0,33 ^{ab}
čaj	2,05 ± 0,46 ^c	2,41 ± 0,43 ^c	3,05 ± 0,25 ^{bc}	3,86 ± 1,08 ^a	4,19 ± 0,46 ^a	3,98 ± 0,55 ^{ab}
duhan	0,52 ± 0,08 ns	0,86 ± 0,29 ns	0,95 ± 0,71 ns	0,67 ± 0,59 ns	1,19 ± 0,73 ns	1,05 ± 0,22 ns
suhu lišće	0,71 ± 0,15 ^c	1,03 ± 0,38 ^{bc}	1,86 ± 0,02 ^a	0,47 ± 0,41 ^c	1,07 ± 0,47 ^{bc}	1,43 ± 0,62 ^{ab}
ZAČINSKO/AROMATIČNO BILJE	1,89 ± 0,24 ^d	2,24 ± 0,79 ^{cd}	2,36 ± 0,07 ^{bcd}	2,76 ± 0,23 ^{abc}	3,12 ± 0,25 ^{ab}	3,33 ± 0,59 ^a
vrijesak	n.d.	0,14 ± 0,25 ^c	0,78 ± 0,68 ^{bc}	1,19 ± 0,33 ^{ab}	1,19 ± 0,33 ^{ab}	1,72 ± 0,5 ^a
lovor	0,57 ± 0,51 ns	0,29 ± 0,25 ns	0,24 ± 0,22 ns	0,29 ± 0,25 ns	0,33 ± 0,31 ns	n.d.
menta	1,51 ± 0,32 ^c	1,9 ± 0,41 ^{bc}	2,17 ± 0,27 ^b	2,38 ± 0,23 ^{ab}	2,22 ± 0,19 ^{ab}	2,67 ± 0,17 ^a
papar	0,14 ± 0,25 ns	0,10 ± 0,17 ns	0,14 ± 0,25 ns	0,10 ± 0,17 ns	0,50 ± 0,30 ns	0,37 ± 0,42 ns
anis	n.d.	0,31 ± 0,22 ns	0,55 ± 0,51 ns	0,48 ± 0,47 ns	0,69 ± 0,23 ns	0,6 ± 0,53 ns
komorač	n.d.	n.d.	0,14 ± 0,25 ns	n.d.	n.d.	0,19 ± 0,33 ns
SOVINJONSKI/TIOLNI	3,05 ± 0,9 ^{ab}	3,26 ± 0,88 ^a	2,62 ± 0,22 ^{ab}	3,12 ± 0,29 ^{ab}	1,88 ± 1,16 ^b	2,53 ± 0,41 ^{ab}
marakuja	0,57 ± 0,66 ns	n.d.	0,14 ± 0,02 ns	n.d.	n.d.	n.d.
grejpfrut	3,05 ± 1,04 ^a	2,88 ± 0,91 ^a	1,76 ± 0,22 ^{ab}	2,81 ± 0,36 ^a	1,00 ± 1,05 ^b	1,98 ± 0,4 ^{ab}
dinja	1,86 ± 0,5 ns	2,48 ± 1,17 ns	2,05 ± 1,05 ns	2,71 ± 0,43 ns	1,76 ± 1,05 ns	1,50 ± 0,47 ns

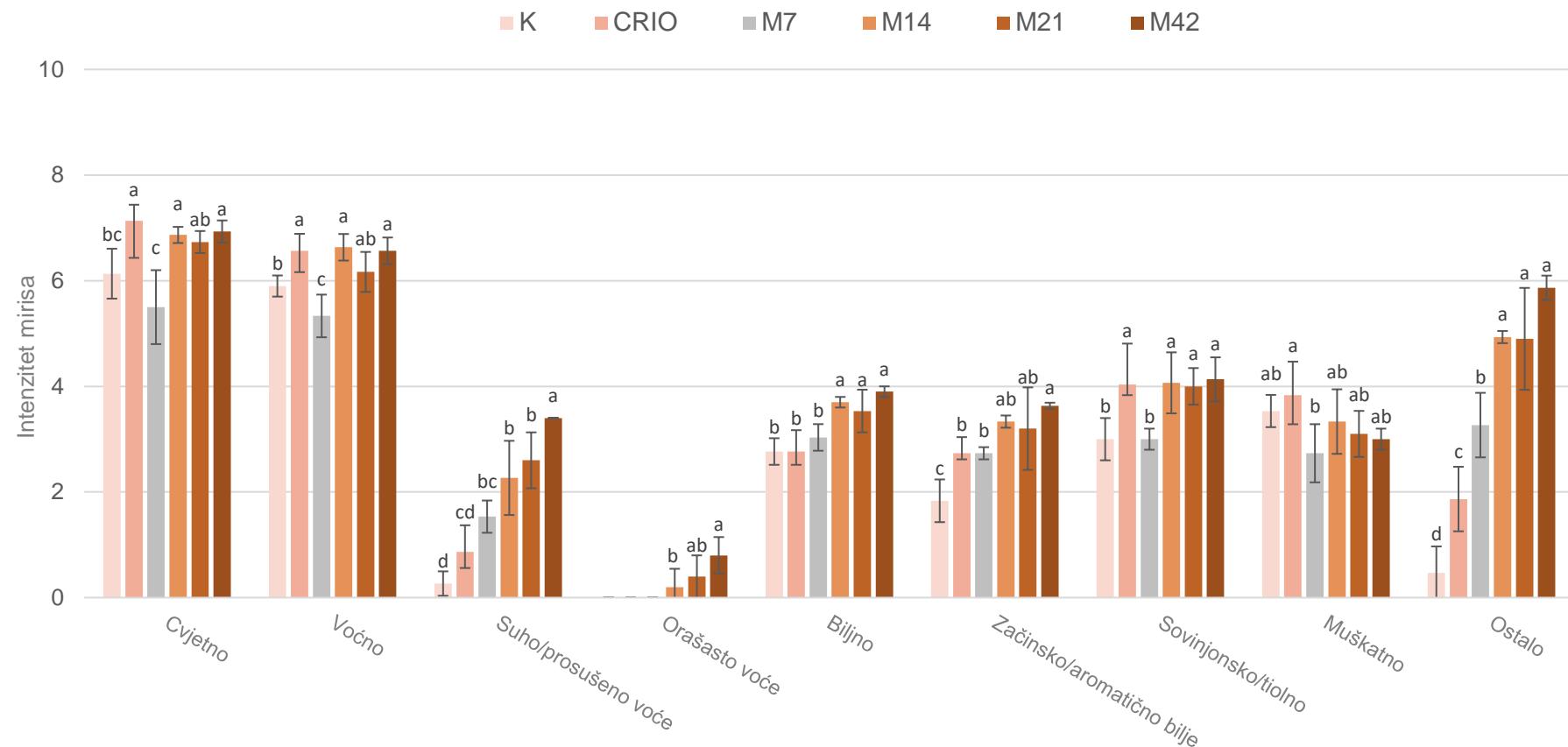
Nastavak tablice 14.

Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
brnistra (žutilovka)	0,24 ± 0,41 ns	0,19 ± 0,33 ns	0,22 ± 0,39 ns	0,43 ± 0,02 ns	n.d.	0,33 ± 0,29 ns
MUŠKATNI	3,02 ± 0,71 ^{ab}	3,43 ± 0,14 ^a	2,71 ± 0,29 ^{ab}	2,43 ± 0,25 ^b	2,55 ± 0,27 ^b	2,50 ± 0,61 ^b
ruža	0,14 ± 0,25 ns	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
citrusi	2,98 ± 0,71 ^{ab}	3,38 ± 0,16 ^a	2,76 ± 0,3 ^{abc}	2,05 ± 0,5 ^c	2,64 ± 0,31 ^{abc}	2,50 ± 0,61 ^{bc}
OSTALO	1,57 ± 0,65 ^c	2,52 ± 0,54 ^b	2,95 ± 0,34 ^b	3,17 ± 0,65 ^b	3,05 ± 0,11 ^b	4,05 ± 0,08 ^a
tostirani kruh	n.d.	0,14 ± 0,25	0,1 ± 0,17	0,1 ± 0,17	n.d.	n.d.
med	1,57 ± 0,65 ^c	2,52 ± 0,54 ^b	2,6 ± 0,29 ^b	2,98 ± 0,6 ^{ab}	2,83 ± 0,23 ^b	3,71 ± 0,38 ^a
vosak	0,38 ± 0,44 ^c	0,86 ± 0,79 ^{bc}	1,69 ± 0,72 ^{ab}	1,17 ± 0,41 ^{bc}	1,69 ± 0,27 ^{ab}	2,09 ± 0,08 ^a
maslac	n.d.	n.d.	0,05 ± 0,08 ns	0,10 ± 0,17 ns	n.d.	0,14 ± 0,25 ns
crnogorična smola	0,05 ± 0,08 ^c	n.d.	1,00 ± 1,00 ^b	1,14 ± 0,65 ^b	0,76 ± 0,17 ^{bc}	2,33 ± 0,22 ^a
Okus						
svježina	6,19 ± 0,92 ns	6,33 ± 0,6 ns	6,48 ± 0,44 ns	6,43 ± 0,81 ns	6,31 ± 0,65 ns	6,52 ± 0,44 ns
kiselost	5,62 ± 0,36 ns	5,69 ± 0,54 ns	5,93 ± 0,47 ns	5,83 ± 0,41 ns	5,64 ± 0,38 ns	5,86 ± 0,33 ns
tijelo/punoća	6,24 ± 0,29 ^d	7,12 ± 0,68 ^c	7,19 ± 0,23 ^c	7,00 ± 0,19 ^c	8,41 ± 0,2 ^b	9,03 ± 0,21 ^a
slatkoća	5,48 ± 0,55 ^c	5,86 ± 0,15 ^c	5,95 ± 0,26 ^c	5,59 ± 0,15 ^c	6,70 ± 0,5 ^b	7,87 ± 0,35 ^a
viskozitet	5,77 ± 0,25 ^c	6,04 ± 0,14 ^{bc}	6,5 ± 0,21 ^{ab}	6,57 ± 0,29 ^{ab}	6,33 ± 0,35 ^{ab}	6,74 ± 0,36 ^a
gorčina	3,71 ± 0,15 ^b	3,71 ± 0,52 ^b	4,09 ± 0,36 ^{ab}	4,19 ± 0,22 ^{ab}	4,41 ± 0,41 ^a	4,33 ± 0,22 ^a
astrangentnost	3,38 ± 0,22 ^b	3,43 ± 0,25 ^b	4,21 ± 0,22 ^a	4,07 ± 0,19 ^a	4,41 ± 0,04 ^a	4,28 ± 0,25 ^a
zastupljenost tanina	4,57 ± 0,72 ^c	4,83 ± 1,0 ^c	5,41 ± 0,43 ^{bc}	6,53 ± 0,3 ^a	6,17 ± 0,23 ^{ab}	6,31 ± 0,55 ^{ab}
kvaliteta (zreli/mekи) tanina	6,92 ± 0,26 ^c	7,67 ± 0,47 ^b	7,38 ± 0,16 ^{bc}	7,6 ± 0,23 ^b	8,27 ± 0,25 ^a	8,64 ± 0,22 ^a
aftertaste kakvoća	7,47 ± 0,72 ^c	8,31 ± 0,04 ^{ab}	7,76 ± 0,15 ^{bc}	8,52 ± 0,21 ^a	8,47 ± 0,35 ^a	8,67 ± 0,04 ^a
aftertaste intenzitet	7,47 ± 0,68 ^c	8,21 ± 0,08 ^{ab}	7,71 ± 0,15 ^{bc}	8,62 ± 0,32 ^a	8,74 ± 0,22 ^a	8,59 ± 0,26 ^a

Nastavak tablice 14.

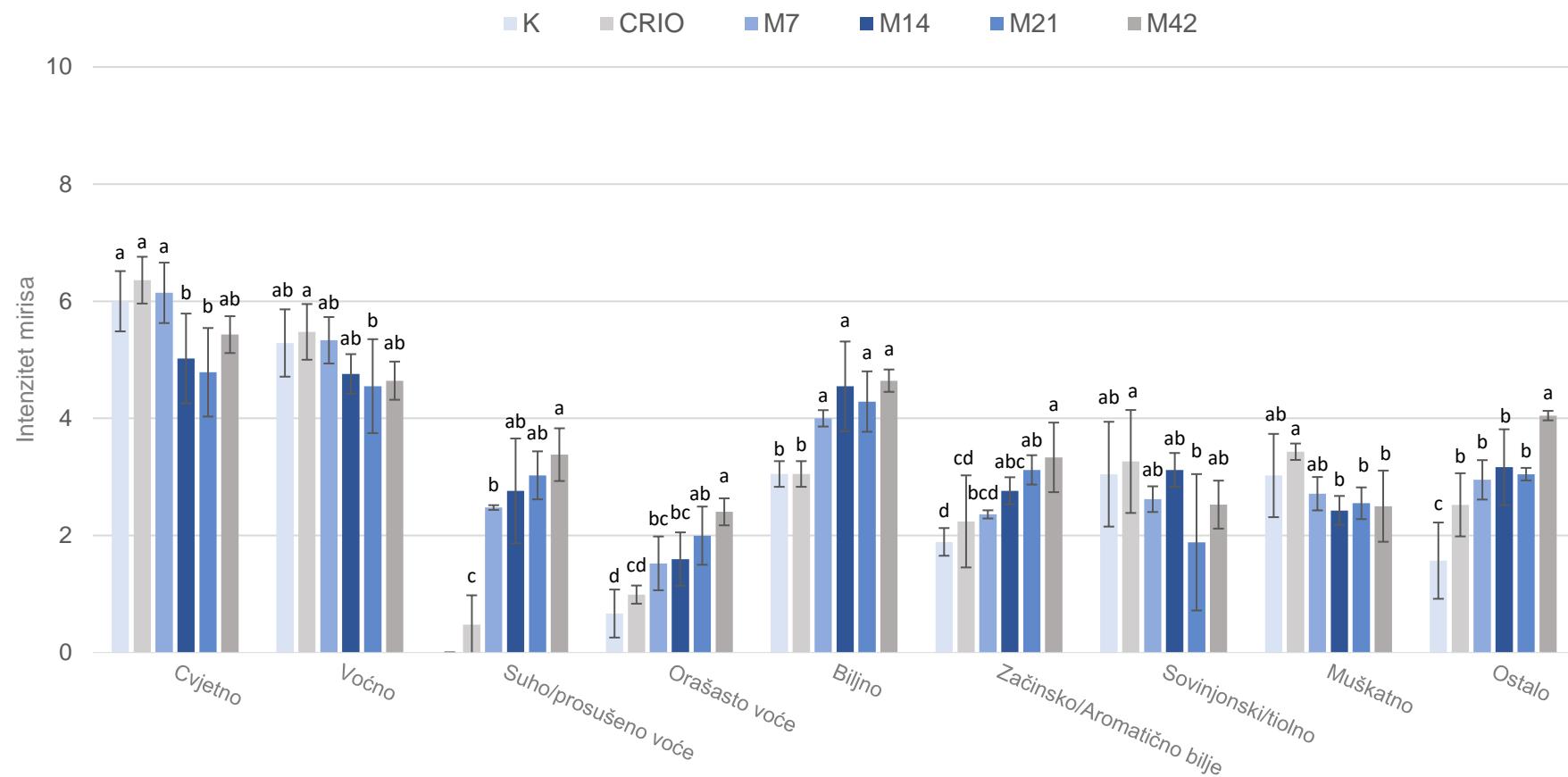
Senzorno svojstvo	Tretman					
	K	CRIO	M7	M14	M21	M42
Svojstvo tipičnosti						
tipičnost mirisa	7,98 ± 0,48 ns	8,24 ± 0,23 ns	8,31 ± 0,22 ns	8,14 ± 0,19 ns	8,11 ± 0,37 ns	8,36 ± 0,54 ns
tipičnost okusa	8,07 ± 0,4 ns	8,31 ± 0,18 ns	8,35 ± 0,25 ns	8,07 ± 0,45 ns	8,24 ± 0,46 ns	8,14 ± 0,31 ns
opći dojam tipičnosti	7,98 ± 0,48 ^{ab}	8,31 ± 0,18 ^a	8,21 ± 0,08 ^a	8,05 ± 0,41 ^{ab}	7,55 ± 0,18 ^b	8,12 ± 0,27 ^a
Ukupan dojam vina	7,67 ± 0,76 ^b	8,21 ± 0,08 ^{ab}	7,95 ± 0,16 ^{ab}	8,47 ± 0,05 ^{ab}	8,76 ± 0,21 ^a	8,85 ± 0,95 ^a

Skraćenice: Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pretfermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova u eksponentu uz srednju vrijednost unutar istog retka označavaju statistički značajne razlike između tretmana (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$). ns – razlika nije statistički značajna; n.d. – nije detektirano



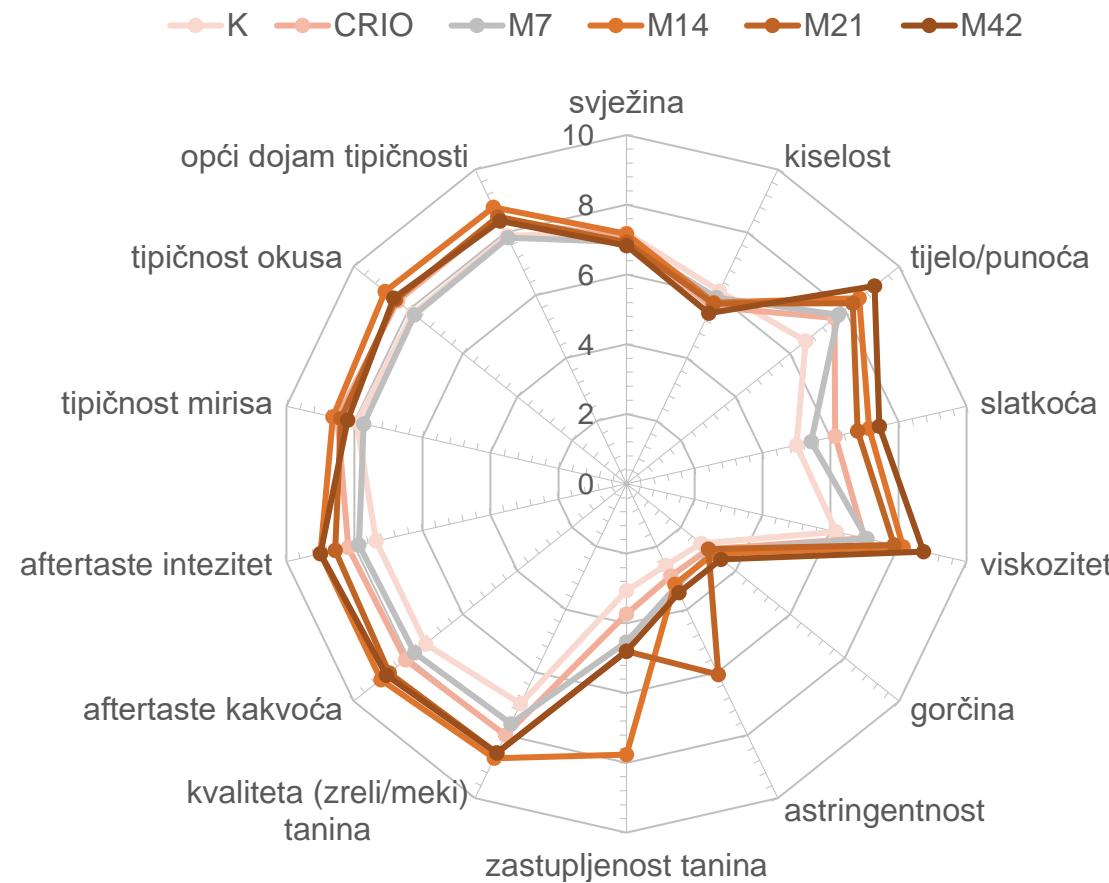
Grafikon 6. Intenziteti skupina mirisa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitim tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), Crio - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova iznad stupaca označavaju statistički značajne razlike između tretmana za pojedinu skupinu mirisa (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0,05$). n.d. – nije detektirano



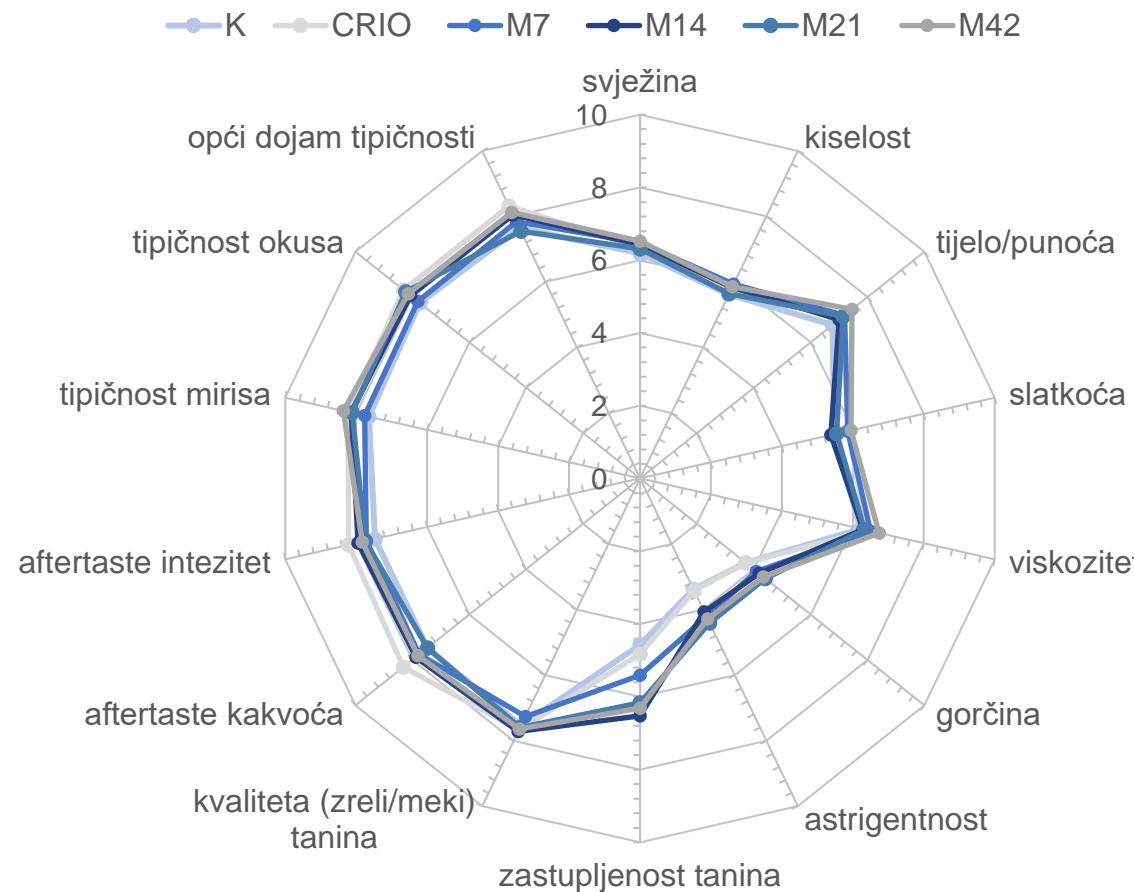
Grafikon 7. Intenziteti skupina mirisa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pretfermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ± standardna devijacija (SD) triju ponavljanja. Različita slova iznad stupaca označavaju statistički značajne razlike između tretmana za pojedinu skupinu mirisa (jednosmjerna ANOVA; LSD test, $p < 0.05$). n.d. – nije detektirano



Grafikon 8. Intenziteti svojstava okusa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' 2019.

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIOD - dvodnevna prefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C.



Grafikon 9. Intenziteti svojstava okusa dobiveni kvantitativnom deskriptivnom senzornom analizom vina različitih tretmana sorte 'Malvazija istarska' 2020.

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), Crio - dvodnevna prefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C.

Tablica 15. Koeficijenti korelacija (r) osnovnog fizikalno-kemijskog sastava i senzornih svojstava okusa vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2019.

		Fizikalno-kemijski sastav vina							
r ($p < 0,05$)		ukupni fenoli	stvarni alkohol	ukupni suhi ekstrakt	reducirajući šećeri	pepeo	pH-vrijednost	ukupna kiselost	hlapljiva kiselost
Svojstvo okusa	svježina	-0,30	0,28	-0,25	-0,27	0,05	-0,12	-0,20	-0,13
	kiselost	-0,38	0,24	-0,12	-0,17	-0,01	-0,50*	0,28	0,02
	tijelo/punoča	0,83*	-0,78*	0,51*	0,46	0,42	0,78*	-0,20	0,42
	slatkoča	0,66*	-0,62*	0,26	0,22	0,29	0,79*	-0,43	0,28
	viskozitet	0,78*	-0,75*	0,45	0,34	0,41	0,78*	-0,22	0,46
	gorčina	0,61*	-0,53*	0,51*	0,42	0,32	0,34	0,04	0,15
	astringentnost	0,21	-0,25	0,03	-0,02	-0,22	0,18	-0,21	0,01
	zastupljenost tanina	0,51*	-0,46	0,39	0,34	0,48*	0,40	-0,20	0,13
	kvaliteta (zreli/mek) tanina	0,69*	-0,63*	0,31	0,34	0,44	0,85*	-0,41	0,36

Oznaka * predstavlja statistički značajnu korelaciju pri razini značajnosti $p < 0,05$

Tablica 16. Koeficijenti korelacija (r) osnovnog fizikalno-kemijskog sastava i senzornih svojstava okusa vina 'Malvazija istarska' iz berbe 2020.

		Fizikalno-kemijski sastav vina							
r ($p < 0,05$)		ukupni fenoli	stvarni alkohol	ukupni suhi ekstrakt	reducirajući šećeri	pepeo	pH-vrijednost	ukupna kiselost	hlapljiva kiselost
Svojstvo okusa	svježina	0,20	-0,08	0,15	0,17	0,15	-0,13	0,13	-0,05
	kiselost	0,28	-0,07	0,23	0,27	0,18	-0,05	0,18	-0,17
	tijelo/punoča	0,44	0,15	0,42	0,48*	0,48*	-0,22	0,18	0,22
	slatkoča	0,25	-0,08	0,37	0,41	0,54*	0,01	0,07	-0,22
	viskozitet	0,27	-0,02	0,27	0,28	0,40	-0,21	0,11	0,26
	gorčina	0,69*	0,26	0,40	0,43	0,34	0,13	0,18	0,43
	astringentnost	0,90*	0,24	0,61*	0,54*	0,57*	0,38	0,36	0,40
	zastupljenost tanina	0,79*	0,21	0,50*	0,46	0,49*	0,13	0,27	0,43
	kvaliteta (zreli/mek) tanina	-0,01	-0,09	-0,12	-0,04	0,06	-0,31	-0,29	-0,04

Oznaka * predstavlja statistički značajnu korelaciju pri razini značajnosti $p < 0,05$

4.9. Multivarijatna analiza podataka: metoda analize glavnih sastavnica (PCA) za razlikovanje vina različitih tretmana na osnovi sastava fenolnih, bioaktivnih i hlapljivih aromatskih spojeva vina

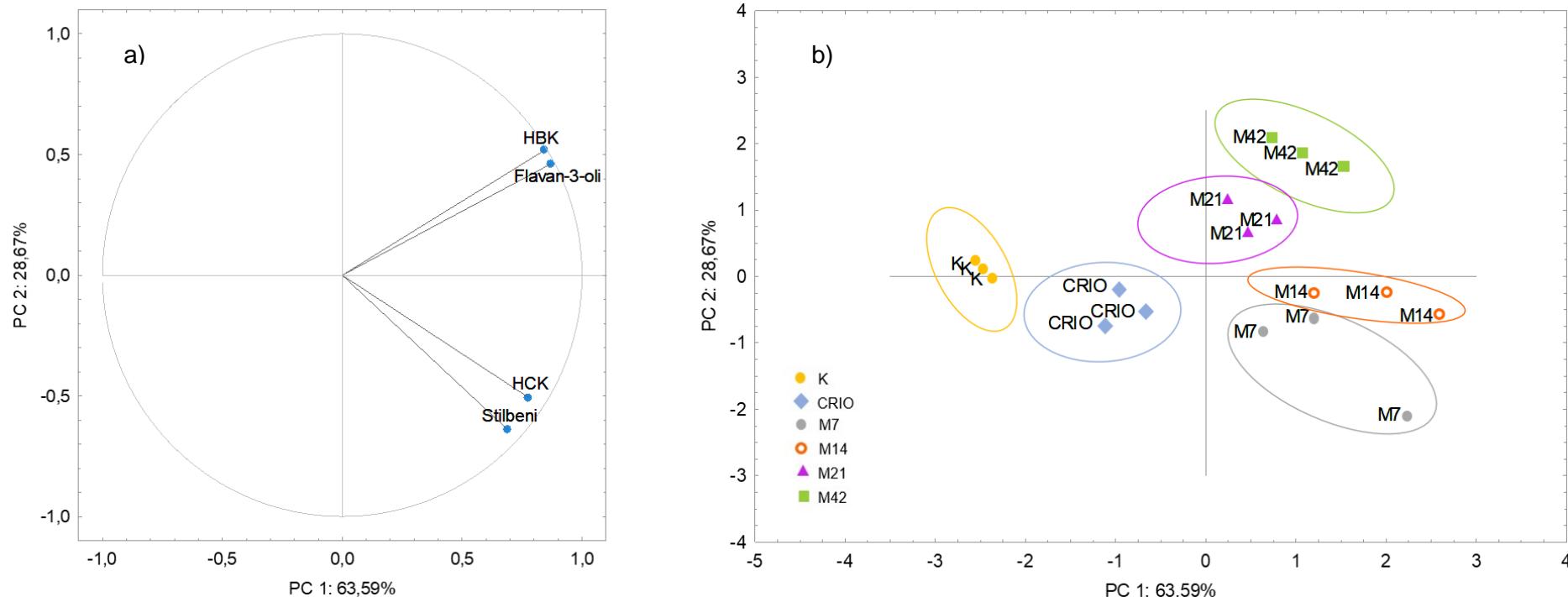
Sa svrhom dodatnog pojašnjavanja odnosa između pojedinih ispitivanih varijabli ovisno o primjenjenom vinifikacijskom postupku, provedena je multivarijatna analiza podataka metodom analize glavnih sastavnica (PCA). Razdvajanje tretmana u dvodimenzionalnom prostoru definiranom glavnim sastavnicama PC1 i PC2, na osnovi koncentracije fenolnih spojeva, sastava bioaktivnih spojeva i koncentracije hlapljivih spojeva arome vina prikazano je u Grafikonima 10 - 15. Za odabir glavnih sastavnica (engl. *Principal Component*, PC) slijedilo se Kaiserovo pravilo te su se u obzir uzimale samo sastavnice s vlastitim vrijednostima (engl. *Eigenvalue*) višim od 1,00.

4.9.1. Razdvajanje vina različitih tretmana maceracije na osnovi sastava fenolnih spojeva

Na Grafikonima 10 i 11a) prikazane su projekcija različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbi 2019. i 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2, dok su na Grafikonu 10 i 11b) prikazane projekcije faktorskih opterećenja koncentracija pojedinih skupina fenolnih spojeva uzduž smjerova PC1 i PC2.

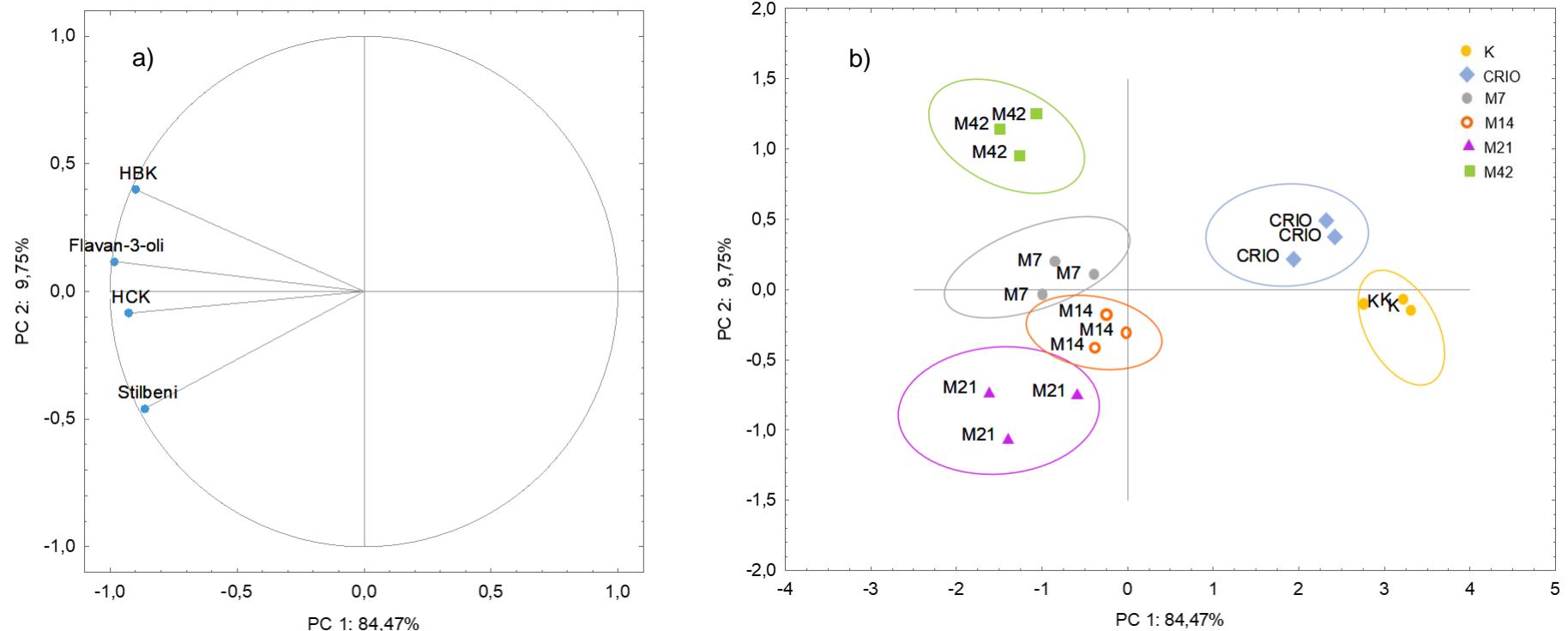
Prve dvije glavne sastavnice (PC1 i PC2) u 2019. godini obuhvaćale su zajedno 92,26 % ukupne varijance. Tretmani K i CRIOD razdvojili su se od ostalih tretmana maceracije uzduž PC1 koja je obuhvaćala 63,59 % varijance, dok su se tretmani produljene poslijefermentacijske maceracije (M42 i M21) razdvojili od tretmana fermentacijske maceracije (M7 i M14) uzduž PC2 koja je obuhvaćala 28,67 % varijance. Za takvo razdvajanje zaslužni su visoki postotni udjeli hidroksibenzojevih kiselina i flavan-3-ola u vinu tretmana M42. Za razdvajanje tretmana M7 najviše su zaslužne hidroksicimetne kiseline koje su postigle najviše koncentracije u tretmanu M7, ali i stilbeni čije su najviše koncentracije zabilježene u tretmanima M7, M14 i M42 (Tablica 3 i 4).

U 2020. godini vidljiv je sličan trend razdvajanja tretmana, a prve dvije glavne sastavnice obuhvaćale su 94,22 % ukupne varijance, od čega je PC1 obuhvaćala 84,47 %, a PC2 9,75 %. Uzduž PC1 vidljivo je razdvajanje tretmana K i CRIOD od ostalih tretmana maceracije. Visoki postotni udio hidroksibenzojevih kiselina i flavan-3-ola bio je karakterističan za tretman M42, dok je za razdvajanje tretmana M21 zaslužna viša korelacija sa stilbenima. Tretmani M7 i M14 pozicionirali su se na samoj osi što potvrđuje njihovu korelaciju sa svim detektiranim skupinama fenolnih spojeva.



Grafikon 10. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija skupina fenolnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pretfermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C; HBK – hidroksibenzojeve kiseline, HCK - hidroksicimetne kiseline



Grafikon 11. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija skupina fenolnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

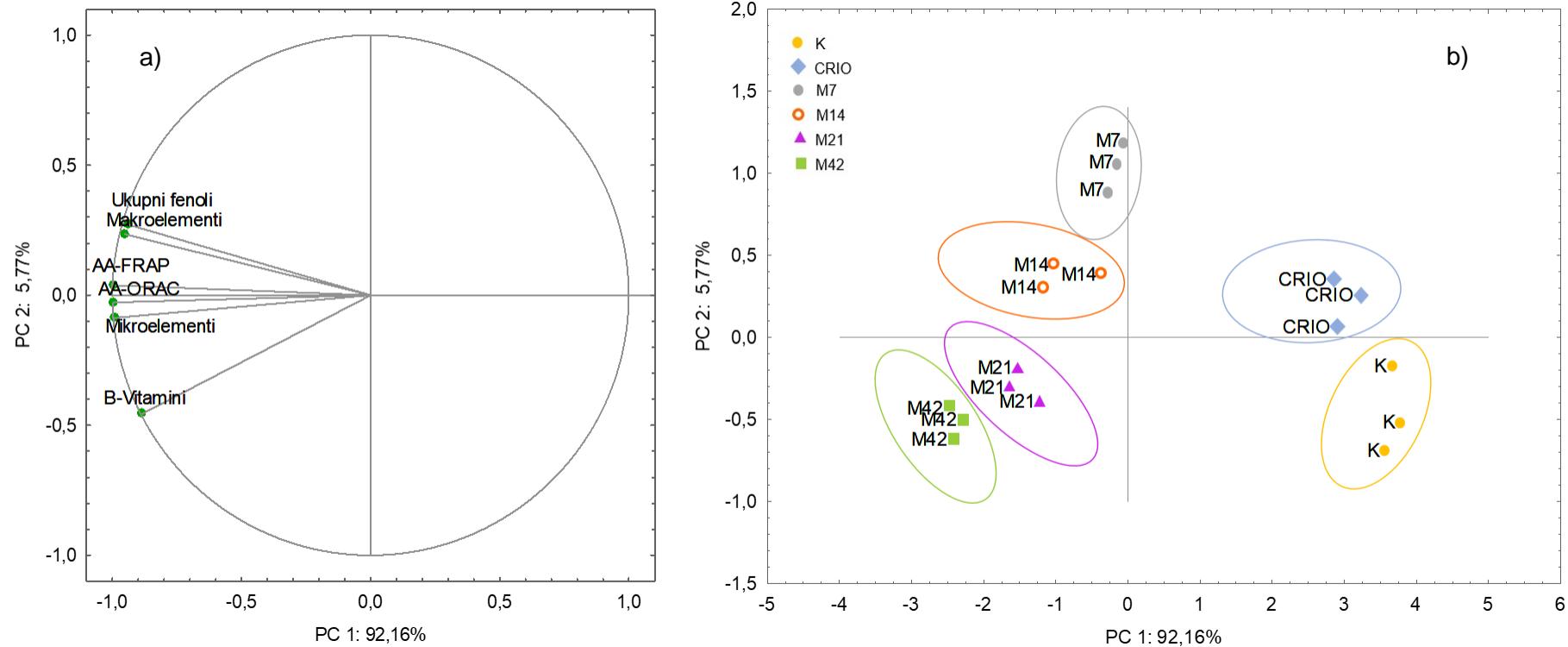
Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pretfermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C; HBK – hidroksibenzojeve kiseline, HCK - hidroksicimetne kiseline

4.9.2. Razdvajanje vina različitih tretmana maceracije na osnovi sastava bioaktivnih spojeva

Na Grafikonu 12 i 13 a) prikazana je projekcija različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbi 2019. i 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2 dok su na Grafikonu 12 i 13 b) prikazane projekcije faktorskih opterećenja koncentracija različitih skupina bioaktivnih spojeva uzduž smjerova PC1 i PC2.

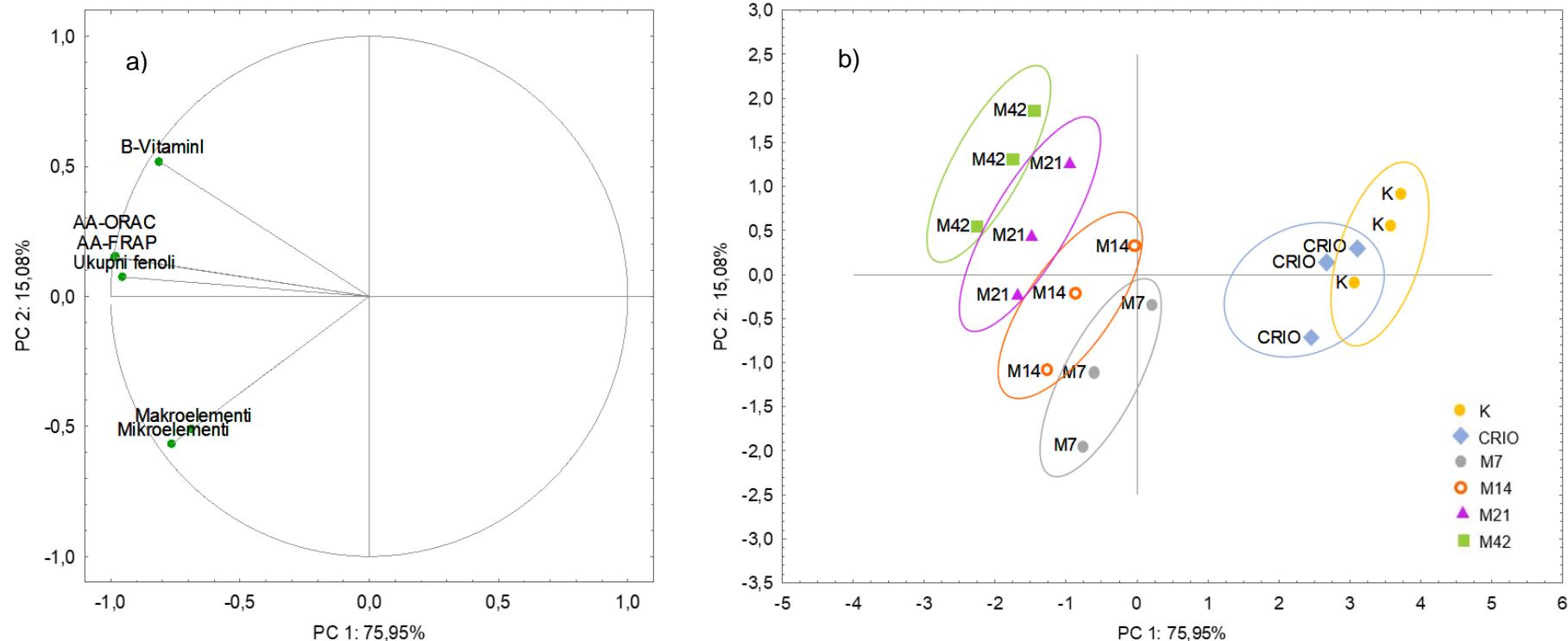
U 2019. godini, prve dvije glavne sastavnice (PC1 i PC2) obuhvaćale su zajedno čak 97,93 % ukupne varijance. Prva sastavnica, PC1 obuhvaćala je 92,16 %, a uzduž nje vidljivo je razdvajanje tretmana maceracije pri 16 °C od tretmana K i CRI. Tretmani K i CRI, smješteni u drugom i četvrtom kvadrantu Kartezijeva sustava te razdvojeni uzduž PC2 koja je obuhvaćala 5,77 % varijabilnosti, pokazali su slabu korelaciju s varijablama ukupni fenoli, mikroelementi, makroelementi, B vitamini i antioksidacijskom aktivnosti prema metodi FRAP i ORAC. Suprotno, tretmani M21 i M42 pokazali su visoku korelaciju sa svim ispitivanim varijablama, dok su tretmani M7 i M14 najviše korelirali s koncentracijom ukupnih fenola i makroelemenata.

U 2020. godini prve dvije glavne sastavnice obuhvaćale su ukupno 91,03 % ukupne varijance, od čega je PC1 obuhvaćala 75,95 %, a PC2 15,08 % varijance. I u ovoj godini utvrđeno je razdvajanje tretmana K i CRI od ostalih tretmana maceracije uzduž PC1 te njihova najslabija korelacija s promatranim varijablama. Tretmani M21 i M42, uglavnom oba smještena u prvom kvadrantu Kartezijeva sustava, pokazali su visoku korelaciju s koncentracijom B vitamina, ukupnim fenolima te s antioksidacijskom aktivnosti prema metodi FRAP i ORAC. Smješteni uglavnom u trećem kvadrantu, tretmani M7 i M14 pokazuju najvišu korelaciju s ukupnom koncentracijom makroelemenata i mikroelemenata.



Grafikon 12. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija bioaktivnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C; HBK – hidroksibenzojeve kiseline, HCK – hidroksicimetne kiseline



Grafikon 13. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabralih varijabli (koncentracija bioaktivnih spojeva) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

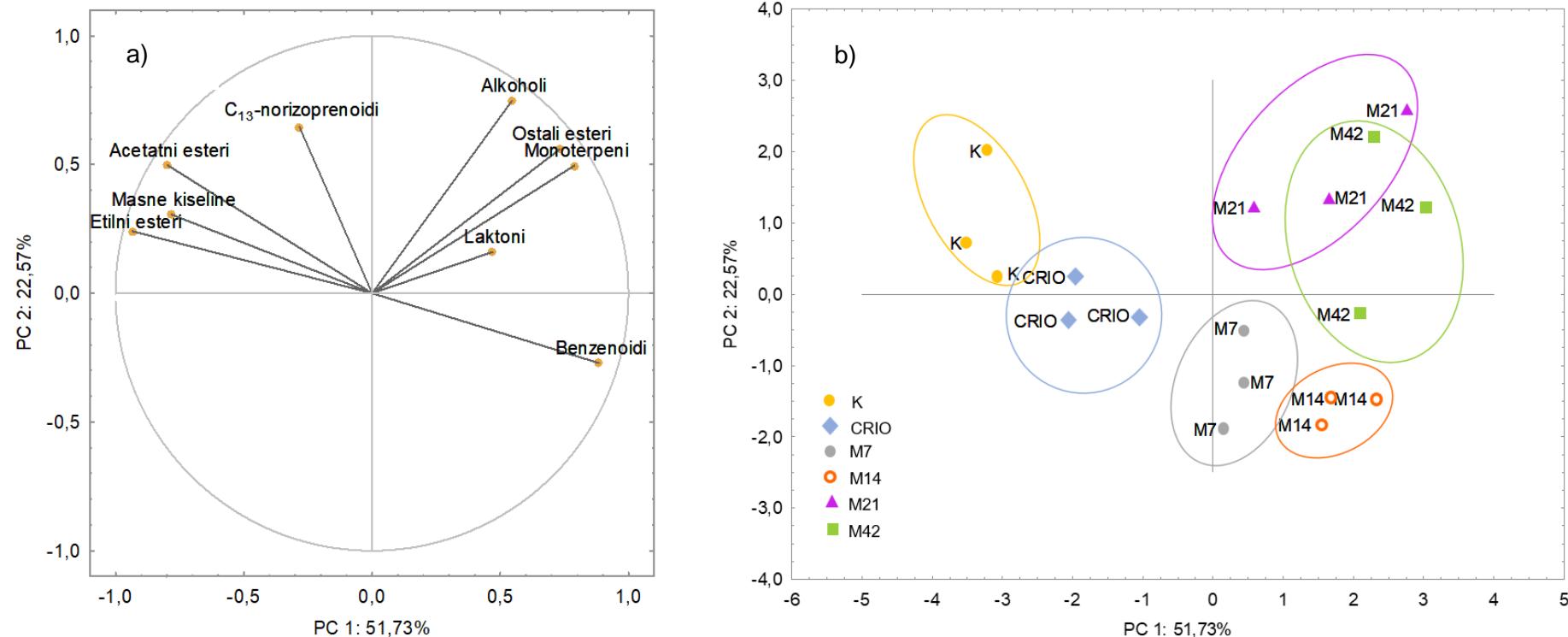
Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pretfermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C; AA - antioksidacijska aktivnost

4.9.3. Razdvajanje vina različitih tretmana maceracije na osnovi sastava hlapljivih spojeva arome

Na Grafikonu 14 i 15 a) prikazana je projekcija različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbi 2019. i 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2 dok su na Grafikonu 14 i 15 b) prikazane projekcije faktorskih opterećenja koncentracija skupina hlapljivih spojeva arome vina uzduž smjera PC1 i PC2.

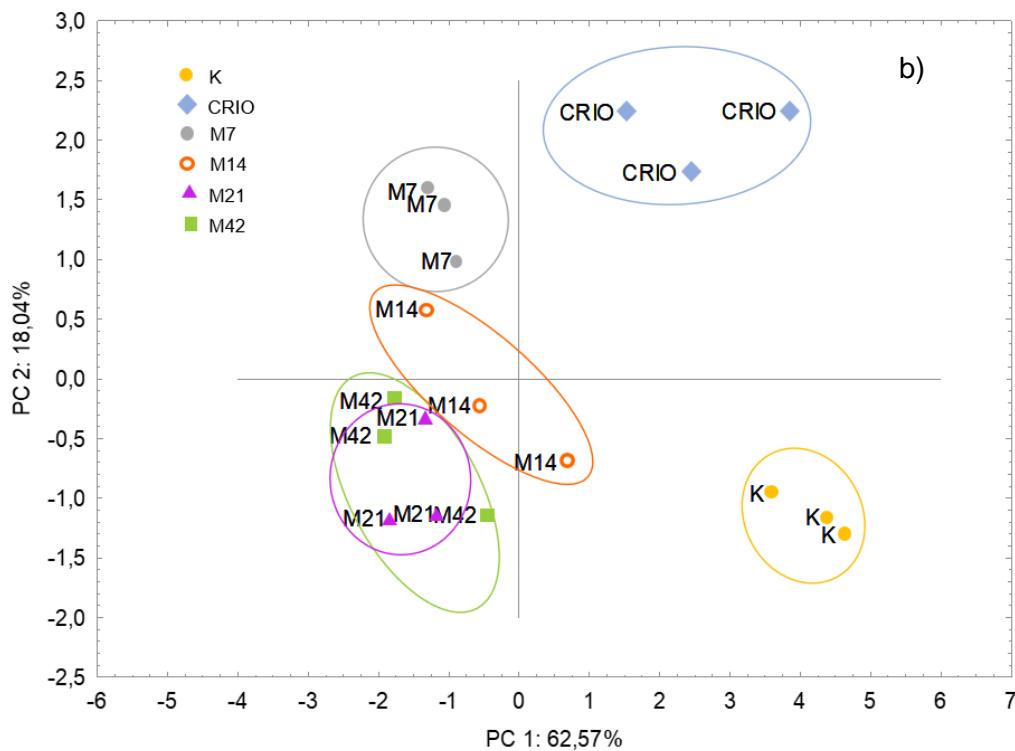
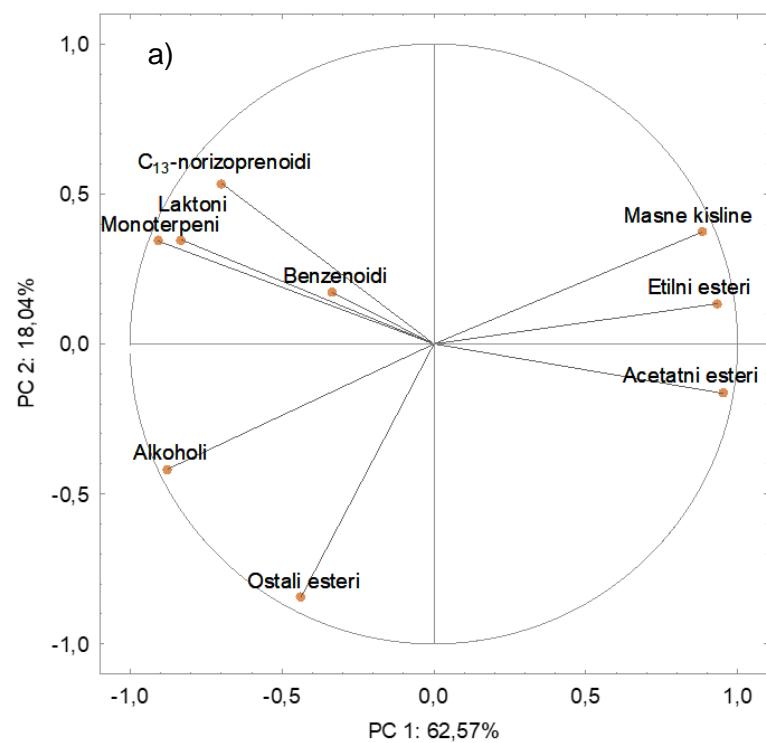
Promatrajući 2019. godinu, prve dvije glavne sastavnice (PC1 i PC2) obuhvaćale su zajedno 74,30 % ukupne varijance, od čega je PC1 obuhvaćala 51,72 %, a PC2 22,57 %. Tretmani K i Crio razdvojili su se uzduž PC1 od ostalih tretmana maceracije, dok su se tretmani M7 i M14 razdvojili od tretmana M21 i M42 uzduž PC2. U prvom kvadrantu Kartezijeva sustava pozicionirali su se tretmani K i Crio koji su najviše korelirali sa C₁₃-norizoprenoidima, etilnim i acetatnim esterima te masnim kiselinama, osobito tretman K koji je pokazao visoku pozitivnu korelaciju. Tretmani M21 i M42 koju su uglavnom bili smješteni u drugom kvadrantu Kartezijeva sustava s pozitivnim faktorskim opterećenjem uzduž obje sastavnice, korelirali su najviše s monoterpenima, alkoholima, ostalim esterima i laktionima. U četvrtom kvadrantu locirani su tretmani M7 i M14 koju su najmanje korelirali sa svim promatranim varijablama, a uočena je korelacija sa benzenoidima.

U 2020. godini, prve dvije glavne sastavnice obuhvaćale su zajedno 80,61 % ukupne varijance. Kao i u 2019. godini, i u ovoj godini uočeno je razdvajanja tretmana K i Crio od ostalih tretmana maceracije uzduž smjera PC1 koji je objašnjavao čak 62,57% varijabilnosti. Druga glavna sastavnica, PC2, objašnjavala je 18,04 % varijabilnosti. Tretmani K i Crio, locirani u drugom i četvrtom kvadrantu Kartezijeva sustava te razdvojeni uzduž PC2, korelirali su najviše sa masnim kiselinama, etilnim i acetatnim esterima. Tretmani fermentacijskih i produljenih poslijefermentacijskih maceracija (M14, M21 i M42) najviše su korelirali sa alkoholima i ostalim esterima dok su tretmani M7 najviše korelirali sa monoterpenima, C₁₃-norizoprenoidima, laktionima i benzenoidima.



Grafikon 14. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2019. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabranih varijabli (koncentracija skupina hlapljivih spojeva aroma vina) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), CRIO - dvodnevna pre fermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C



Grafikon 15. a) Razdvajanje različitih tretmana vina sorte 'Malvazija istarska' iz berbe 2020. u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2; b) Projekcija faktorskih opterećenja odabranih varijabli (koncentracija hlapljivih spojeva arome vina) uzduž smjerova PC 1 i PC 2

Skraćenice: K - brza prerada grožđa bez maceracije masulja (kontrolni tretman), Crio - dvodnevna pretfermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 8 °C, M7 - sedmodnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M14 - 14-dnevna maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M21 - 21-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C, M42 - 42-dnevna produljena poslijefermentacijska maceracija masulja na temperaturi od 16 °C

5. RASPRAVA

5.1. Utjecaj različitih tretmana maceracije na osnovni fizikalno-kemijski sastav vina

Primjenom različitih tretmana maceracije utvrđene su značajne razlike između vina u pogledu osnovnog fizikalno-kemijskog sastava kako je i prikazano u Tablici 1 i Tablici 2. U 2019. godini uočene su razlike između pojedinih tretmana u volumnom udjelu alkohola u vinima. Dobiveni rezultati ukazuju na to kako primjena pretfermentacijske hladne maceracije u trajanju od 2 dana nije imala utjecaj na alkoholnu jakost vina. S druge strane, dulje trajanje maceracije dovelo je do značajnog pada volumnog udjela alkohola. Niži sadržaj etanola u vinima proizvedenim primjenom procesa maceracije zabilježen je i u drugim istraživanjima (Giriboni i sur., 2016; Olejar i sur., 2016; Sell i sur., 2006). Moguće objašnjenje pada alkoholne jakosti u tretmanima maceracije prve godine istraživanja jest da je etanol formirao estere s vinskom, jabučnom i mlječnom kiselinom (Ribéreau-Gayon, 2006c) ili je nastupila djelomična oksidacija etanola, kako navode i Giriboni i sur. (2016). Suprotno, u 2020. godini, volumni udio alkohola u vinima nije se značajno razlikovao među tretmanima.

U obje godine istraživanja, najviše vrijednosti ukupnog suhog ekstrakta zabilježene su u tretmanu M7, a s duljim maceracijama došlo je do smanjenja vrijednosti ukupnog ekstrakta. Suprotno, u istraživanju Yilmaztekin i sur. (2015) utvrđen je značajan porast koncentracije suhog ekstrakta s porastom duljine maceracije od 5 do 15 dana. Međutim, važno je istaknuti kako su uglavnom svi tretmani maceracije imali veće koncentracije ukupnog suhog ekstrakta u odnosu na tretman K, što je u skladu s navodima Bavčar i sur. (2011a). Do smanjenja koncentracije ukupnog suhog ekstrakta s povećanjem duljine trajanja maceracije, u ovom istraživanju, najvjerojatnije je došlo uslijed dosega maksimuma ekstrakcije nakon sedam dana maceracije (M7) te do ponovnog vezivanja suhe tvari na čvrste dijelove grožđa.

Alexandre-Tudo i sur. (2015) navode kako tijekom maceracije dolazi do oslobađanja veće koncentracije dušikovih spojeva iz kožice koji mogu potaknuti aktivnost kvasaca što bi dovelo do smanjenja koncentracije nekih reducirajućih šećera kao što je fruktoza. Unatoč utvrđenim razlikama između tretmana u koncentraciji reducirajućih šećera, proces maceracije nije imao značajan utjecaj na njihovu koncentraciju, kako zaključuju i Sancho-Galán i sur. (2021) te su utvrđene razlike između tretmana sa senzornog gledišta gotovo neprimjetne.

Pojedini autori (Cabaroglu i sur., 1997; Ribéreau-Gayon, 2006a) navode povećanje koncentracije pepela s duljim trajanjem maceracije kao posljedica veće ekstrakcije

anorganskih tvari lociranih u kožici grožđa. U ovom istraživanju, u 2019. primjena fermentacijske maceracije (M14) te produljene poslijerfermentacijske maceracije (M21 i M42) utjecala je na povećanje pepela u vinima u odnosu na kontrolni tretman. Naredne godine, zabilježen je porast u koncentraciji pepela u svim tretmanima u odnosu na kontrolni tretman.

Prema rezultatima iz 2019. godine utvrđeno je kako maceracija dovodi do smanjenja ukupne kiselosti u pojedinim tretmanima što je u skladu su s rezultatima drugih istraživanja (Gómez-Míguez i sur., 2007b; Palomo i sur., 2007). Suprotno, u 2020. godini, vrijednosti ukupne kiselosti bile su veće u svima tretmanima maceracije u odnosu na tretman K, a slično bilježe i Aleixandre-Tudo i sur. (2015). Navedene rezultate autori objašnjavaju povećanom topljivosti organskih kiselina iz kožice koja je sprječavala oslobođanje kalijevih iona. U ovom istraživanju pretpostavljen je također kako je dodavanje pripravka s vinskom, jabučnom i mlječnom kiselinom u vinifikaciji (*poglavlje 3. Materijal i metode rada; potpoglavlje 3.2. Postavljanje pokusa i proizvodnja vina*) povećalo stabilnost vinske kiseline i time spriječilo taloženje kalijevog hidrogen tartarata što je pridonijelo uočenom povećanju ukupne kiselosti. Također, koncentracija proteina, fenolnih i drugih spojeva povećava se tijekom kontakta s kožicom grožđa. Ovi spojevi mogu tvoriti komplekse sa slobodnom vinskom kiselinom te inhibirati stvaranje kristala kalijevog hidrogen tartarata (Comuzzo i Battistutta, 2019), što također može biti razlog povećane ukupne kiselosti u tretmanima maceracije.

Povećanje pH-vrijednosti zabilježeno je u svim tretmanima maceracije u odnosu na tretman K u 2019. godini, dok je u 2020. godini blago smanjenje pH-vrijednosti zabilježeno jedino u tretmanu CRI0 u odnosu na tretman K. Povećanje pH-vrijednosti nakon primjene maceracije bilježe i drugi autori (Ferreira i sur., 1995), a navode kako je razlog tomu oslobođanje kalija iz kožice tijekom maceracije i prešanja koje potiče smanjenje ukupne kiselosti, osobito slobodne vinske kiseline te se kao posljedica javlja povećanje pH-vrijednosti.

Višu hlapljivu kiselost s primjenom maceracije zabilježili su i Giriboni i sur. (2016). Pojedini autori (Sancho-Galán i sur., 2021) navode kako povećanje hlapljive kiselosti kao posljedica kontakta s kožicom može biti uzrokovana bakterijama mlječne kiseline ili rastom oksidativnih kvasaca i/ili bakterija. Unatoč višim koncentracijama hlapljive kiselosti u nekim tretmanima maceracije, važno je istaknuti kako koncentracije hlapljive kiselosti zabilježene u vinima ovog istraživanja nisu prekoračile maksimalno dopuštene vrijednosti hlapljivih kiselina u bijelim vinima, prema Zakonu o vinu (Zakon o vinu NN 32/2019, 2019) i Uredbi Komisije (Uredba komisije 606/2009, 2009).

5.2. Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju pojedinačnih fenolnih spojeva u vinima 'Malvazije istarske'

Promatraljući ukupne hidroksibenzojeve kiseline (HBK) iz obje godine istraživanja uočen je sličan trend rasta koji je gotovo linearan. Prekid linearog rasta vidljiv je u 2019. godini u tretmanu M21, a u 2020. godini u tretmanu M14. Ovakva dinamika zabilježena je i u slučaju koncentracija ukupnih fenola (Grafikon 1 i 2) što potvrđuje i visoka pozitivna, statistički značajna korelacija između ukupnih fenola i ukupnih HBK (Tablica 5). Unatoč tomu, u obje godine istraživanja, najviše koncentracije ukupnih HBK zabilježene su u tretmanu M42, što što je vidljivo i na prikazu razdvajanja tretmana u dvodimenzionalnom prostoru definiranom s glavnim sastavnicama PC1 i PC2 na osnovi sastava fenolnih spojeva (Grafikon 10 i 11). Budući da su HBK locirane uglavnom u kožici grožđa, očekivano je kako će dulje trajanje kontakta s kožicom grožđa dovesti do veće ekstrakcije ovih spojeva (Olejar i sur., 2015). U obje godine istraživanja, galna kiselina bila je najzastupljenija od svih HBK, što je u skladu s literurnim navodima (Gonçalves i sur., 2013; Ivanova-Petropulos i sur., 2016). Prema Hernanz i sur. (2007), sadržaj benzojevih kiselina, protokatehinske i galne, veći je u vinima proizvedenim procesom maceracije u odnosu na vino proizvedeno bez maceracije, osobito u slučaju duljeg trajanja kontakta, što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja. S obzirom na prisutnost galne kiseline i u sjemenki grožđa (Darias-Martín i sur., 2000), dulje trajanje maceracije potencijalno pogoduje oslobađanju ovog spoja što objašnjava višu koncentraciju galne kiseline u tretmanu produljene poslijefermentacijske maceracije (M42) u odnosu na vina ostalih tretmana. Usporedno s ostalim tretmanima maceracije, tretman dvodnevne pretfermentacijske maceracije na temperaturi od 8 °C, rezultirao je nižim koncentracijama galne kiseline, najvjerojatnije kao rezultat odsutnosti etanola, kraćeg trajanja procesa maceracije i otežanog oslobađanja galne kiseline iz sjemenki grožđa gdje je najviše zastupljena. U slučaju protokatehinske kiseline, u 2019. godini svi tretmani maceracije pri 20 °C bilježe najviše koncentracije, što je u skladu s koncentracijama iz 2020. godine, a iznimka je jedino tretman M7, sa nešto nižim koncentracijama, na razini onih u tretmanu CRI. Navedeni rezultati u skladu su s navodima Gutiérrez-Escobar i sur. (2021) koji ističu kako je za određene fenolne spojeve, poput galne ili protokatehinske kiseline, potreban dulji period maceracije kako bi dosegli visoku razinu ekstrakcije, zbog čega se u svrhu oslobađanja onih spojeva koji su slabije topljivi u vodi, često primjenjuje tehnika produljene poslijefermentacijske maceracije.

U svom istraživanju, Lukić i sur. (2017a) navode gotovo linearan porast u koncentraciji galne i *p*-hidroksi-benzojeve kiseline u vinima proizvedenim fermentacijom na kožici grožđa, u odnosu na standardno proizvedeno bijelo vino sorte 'Muškat bijeli', što odgovara rezultatima ovog istraživanja.

U obje godine istraživanja zabilježena je značajna razlika u koncentraciji siringinske kiseline između tretmana maceracije, neovisno o duljini trajanja, te tretmana K, a pritom su tretmani maceracije ostvarili više koncentracije. Skupina autora Francesca i sur. (2014), ranije utvrđuju značajno povećanje koncentracije siringinske kiseline u tretmanima poslijefermentacijske maceracije nakon 13-og i 20-og dana maceracije u odnosu na maceraciju tijekom fermentacije, te ponovno smanjenje od 50-og do 90-og dana maceracije. Značajno više koncentracije hidroksibenzojevih kiselina u svim tretmanima maceracije u odnosu na kontrolni tretman, u obje godine istraživanja, ukazuju na pozitivan učinak procesa maceracije na njihovu koncentraciju. Međutim, promatraljući razlike u koncentracijama pojedinačnih spojeva između tretmana maceracije različitih duljina trajanja, nije moguće sa sigurnošću potvrditi kako je upravo duljina trajanja maceracije čimbenik koji je u najvećoj mjeri utjecao na navedene promjene. Moguće je kako sama ekstrakcija nije imala ključnu ulogu u koncentraciji pojedinih HBK u tretmanima, već su te kiseline nastale transformacijom iz drugih spojeva, kako navode i Lukić i sur. (2017a).

S duljim trajanjem maceracije, uočeno je smanjenje koncentracije HCK, što je u skladu s literaturnim podacima autora Ivanova-Petropulos i sur. (2016). Od svih HCK, najzastupljenija je *trans*-kaftarinska kiselina i to u obje godine istraživanja, a najviše vrijednosti postignute su u tretmanu M7. U obje je godine uočen je pad koncentracije *trans*-kaftarinske kiseline u tretmanima s duljim maceracijama, i to proporcionalno u 2019. godini. Prema Lisanti i sur. (2019), hidroksicimetne kiseline kao što su kaftarinska i kumarinska, predstavljaju primarni supstrat za enzimatsku oksidaciju. Stoga uočeni pad u koncentraciji *trans*-kaftarinske kiseline s porastom duljine maceracije u ovom istraživanju, može biti povezan s enzimatskom oksidacijom od strane enzima polifenol-oksidaze (PPO) i dalnjom pretvorbom *trans*-kaftarinske kiseline u o-kinon. Nestabilni kinon može dalje sudjelovati u reakcijama kondenzacije, pri čemu nastaju polimerizirani spojevi koji stvaraju žutu ili smeđu boju, a u slučaju kad je prisutan glutation, kinon prelazi u bezbojnu 2-S-glutationil kaftarnu kiselinu, tzv. „produkt reakcije grožđa“ GRP (engl. *Grape reaction product*) (Lomolino i sur., 2010; Pati i sur., 2014). Također, tijekom fermentacije dolazi do djelomične hidrolize estera HCK, što rezultira stvaranjem slobodnih HCK koje onda prelaze u etilne estere, uglavnom etil kumarat i etil kafeat (Pozo-Bayón i sur., 2003; Garrido i Borges, 2011).

Slobodna kafeinska kiselina nastaje hidrolizom kaftarinske kiseline tijekom fermentacije, stoga je konačna koncentracije kafeinske kiseline ovisna o tehnološkim postupcima tijekom proizvodnje vina (Carbone i Fiordiponti, 2016). Autori također navode kako je kafeinska kiselina najviše podložna degradaciji uslijed produljene maceracije, što je u ovom istraživanju i potvrđeno.

U ne-maceriranim vinima, Ružić i sur. (2011) navode koncentracije *p*-kumarinske kiseline u rasponu od 0,32 – 1,37 mg/L, što je u skladu s dobivenim podacima ovog istraživanja. Skupina autora Arenas i sur. (2021), utvrdili su značajan porast u koncentraciji *p*-kumarinske kiseline u vinima dobivenim pretfermentacijskom maceracijom u odnosu na vina dobivena bez pretfermentacijske maceracije, a isto je potvrđeno rezultatima iz 2019. godine ovog istraživanja. Mogući uzrok smanjena koncentracija slobodnih hidroksicimetnih kiselina, u ovom slučaju kafeinske, *p*-kumarinske i ferulinske, koje je zamjećeno u nekim tretmanima maceracije u odnosu na kontrolni tretman, može biti adsorpcija njihovih tartaratnih estera na kožicu ili talog, njihova oksidacija i konverzija o-kinona ili drugih produkata. S druge strane, više koncentracije nekih hidroksicimetnih kiselina u tretmanu CRIOD u pojedinim godinama najvjerojatnije su posljedica njihove bolje topljivosti u vodenim otopinama, budući da se maceracija u tretmanu CRIOD odvijala u odsutnosti etanola, kako navode i Carbone i Fiordiponti, (2016).

Primjena maceracije tijekom i nakon završene fermentacije značajno je utjecala na koncentraciju flavan-3-ola. Prema Di Lecce i sur. (2013), maceracija olakšava prijenos (+)-catehina i (-)-epicatehina u mošt u fermentaciji, što objašnjava značajno više koncentracije ovih monomernih flavan-3-ola u tretmanima maceracije u odnosu na kontrolni tretman. Više koncentracije catehina u vinima proizvedenim primjenom maceracije kao posljedica ekstrakcije iz kožice i sjemenke, zabilježili su i Arenas i sur. (2021). Autori također navode kako je očekivano i povećanje koncentracije kondenziranih tanina (procianidina), međutim nisu analizirani, što je slučaj i u ovom istraživanju.

Flavan-3-oli iz sjemenke najsporije se oslobađaju budući da su zaštićeni slojem kutikule koja je sastavljena od voskova, a oslobađanje je moguće kad okolni mediji dosegne odgovarajuću količinu alkohola (Lisov i sur., 2020). Stoga je za oslobađanje flavan-3-ola iz sjemenke potrebno dulje vrijeme maceracije, dok je na samom početku maceracije veća ekstrakcija flavonola (Lisov i sur., 2020). Navedeno je potvrđeno i u ovom istraživanju budući da su flavan-3-oli iz sjemenke, procianidin B2 i (-)-epicatehin dosegli značajno više koncentracije u tretmanima duljih maceracija u odnosu na tretman K i tretman CRIOD, a najviše koncentracije ovih spojeva zabilježene su u tretmanu M42, u obje godine istraživanja. Utjecaj lokacije pojedinog procianidina unutar bobice grožđa, kako navode Lomolino i sur. (2010) i González-Manzano i sur. (2004), vidljiv je i u rezultatima ovog istraživanja. Procianidin B1, uglavnom sadržan u kožici bobice, pokazuje najviše koncentracije u tretmanima fermentacijskih i produljenih posljefermentacijskih maceracija, bez značajnih razlika, dok tretman pretfermentacijske maceracije (CRIOD) nije značajno utjecao na koncentraciju ovog spoja. Na ovakav rezultat najviše je utjecala viša temperatura prilikom oslobađanja spojeva iz kožice, prisutnost alkohola u mediju i dulje trajanje same

ekstrakcije u tretmanima fermentacijske i poslijefermentacijske maceracije. Navedeno potvrđuje utjecaj maceracije na ekstrakciju spojeva iz kožice, dok je u slučaju ekstrakcije iz sjemenke potrebno nešto dulje vrijeme maceracije, pa tako procijanidin B2, lociran najviše u sjemenki (González-Manzano i sur., 2004), najveće koncentracije dostiže u najduljem tretmanu maceracije (M42). Zapaženi trend ekstrakcije procijanidina B1 i B2 zabilježen je u obje godine istraživanja. Pojedini autori (Arenas i sur., 2021) utvrdili su značajan porast u koncentraciji katehina u vinima dobivenim pretfermentacijskom maceracijom u odnosu na vina dobivena bez pretfermentacijske maceracije. Navedeni rezultati djelomično su u skladu s ovim istraživanjem, budući da je jednako zabilježeno u 2020. godini, dok je u 2019. utvrđeno kako ne postoji značajna razlika između tretmana K i pretfermentacijskog tretmana maceracije CRIO. Međutim, svi ostali tretmani maceracije pokazali su više koncentracije (+)-catehina u odnosu na tretman K, i to u obje godine istraživanja, što ukazuje na značajan utjecaj duljine maceracije na ekstrakciju ovog spoja. Za razliku od (+)-catehina, njegov *cis* izomer (-)-epicatehin, pokazuje najviše koncentracije u tretmanu M42, u obje godine istraživanja. Navedeno također ukazuje na pozitivan utjecaj duljine maceracije, osobito produljenje poslijefermentacijske maceracije, na ekstrakciju spojeva sadržanih u sjemenki grožđa. Procijanidin B3 pokazuje različiti trend ekstrakcije u istraživanim godinama. U 2019. godini, značajno najviše vrijednosti ovog oligomera utvrđene su u tretmanu M42, što je i očekivano budući da je najviše lociran u sjemenki grožđa (González-Manzano i sur., 2004), dok je u 2020. godini uočeno kako ne postoji značajna razlika između tretmana K i ostalih tretmana maceracije, osim tretmana M14 koji pokazuje nešto niže koncentracije ovog spoja. Drugi mehanizmi, osim primijenjene vinifikacijske tehnologije, mogu utjecati na koncentraciju određenih fenolnih spojeva. Prema Kocabey i sur. (2016) smanjenje fenolnih spojeva nakon postizanja maksimuma moglo bi biti posljedica adsorpcije oslobođenih fenolnih spojeva na talog kvasca ili kožicu grožđa, njihove razgradnje, oksidacije ili kondenzacije. Duljina maceracije utjecala je i na koncentraciju procijanidina C1, budući da su najviše koncentracije ovog spoja zabilježene u tretmanu M42, u obje godine istraživanja, a više koncentracije trimera procijanidina C1 nakon primjene maceracije zabilježili su i Ricardo-da-Silva i sur. (1993).

Primjena maceracije značajno je utjecala na koncentraciju stilbena u vinima. U 2019. godini istaknuli su se tretmani maceracije tijekom fermentacije, a u 2020. godine i oni poslijefermentacijski. Budući da su prisutni u kožici, sjemenki i peteljci, očekivano je kako će primjena maceracije rezultirati višim koncentracijama stilbena te kako će doći do veće ekstrakcije tijekom kontakta s čvrstim dijelovima grožđa (Buiarelli i sur., 2007).

Utvrđene su i razlike između dvije godine istraživanja u pogledu glavnog stilbena grožđa, resveratrola. Pojedini autori (Gambuti i sur., 2004) navode kako produljenje maceracije za

više od 10 dana dovodi do smanjenja koncentracije *trans*-resveratrola. Dobivene rezultate objašnjavaju time da taloženje, adsorpcija na talog kvasca ili čvrste dijelove grožđa te izomerizacija u *cis*-resveratrol može uzrokovati smanjenje koncentracija ovog spoja tijekom proizvodnje vina. Značajno povećanje resveratrola u odnosu na kontrolni tretman zabilježeno je jedino u tretmanu M7 u 2020. godini.

Koncentracije ostalih stilbena također su se razlikovale između tretmana. Koncentracije piceatanola u 2019. godini bile su najviše u tretmanu M7 i M14, dok s duljom maceracijom dolazi do smanjenja koncentracija, što odgovara rezultatima Cantos i sur. (2003) koji utvrđuju najvišu koncentraciju piceatanola nakon petog dana maceracije. U 2020. godini, najviše koncentracije piceatanola zabilježene su u tretmanu M42, a najniže u tretmanu M14. Autori Darias-Martín i sur. (2000) u svom istraživanju pronalaze značajno više koncentracije *cis*-piceida u vinu koje je prošlo proces maceracije u trajanju od 24 sata u odnosu na vino bez maceracije, što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja. *Trans*-piceid nije detektiran ni u jednoj godini istraživanja. Piceid je glukozid *trans*-resveratrola, a tijekom proizvodnje vina može hidrolizirati pod utjecajem enzima β -glukozidaze čime se povećava koncentracija *trans*-resveratrola u vinu (Pérez-Trujillo i sur., 2011), što predstavlja potencijalno objašnjenje zašto *trans*-piceid nije detektiran u vinima ovog istraživanja.

Tijekom maceracije došlo je do povećanja koncentracije jedinog detektiranog flavonola, kvercetina. Dobiveni rezultati u skladu su s onima od Gambuti i sur. (2004) koji također uočavaju povećanje kvercetina s maceracijom, budući da se nalazi u kožici bobice (Waterhouse, 2002). U obje godine istraživanja, nije utvrđena značajna razlika između tretmana CRIO i K, što se slaže s rezultatima Aleixandre-Tudo i sur. (2015) koji također nisu utvrdili značajne razlike u koncentraciji kvercetina između kontrolnog tretmana i onog koji uključuje pre fermentacijsku maceraciju.

Dihidrokvercetin, odnosno taksifolin je najčešće identificiran flavanonol u grožđu i vinu (Ribéreau-Gayon, 2006d). Autori Rossi i sur. (2022) na sorti 'Teran' utvrđuju porast koncentracije taksifolina usporedno s duljinom trajanja maceracije. U ovom istraživanju, maceracija tijekom fermentacije u trajanju od 14 dana u 2019. godini te 7 dana u 2020. godini rezultirala je najvišom koncentracijom taksifolina. Duljim trajanjem maceracije nakon postizanja maksimuma, uočeno je smanjenje koncentracije taksifolina. Moguće je da je dulje trajanje kontakta s kožicom dovelo do adsorpcije taksifolina na talog kvasca ili kožicu grožđa kao što je ranije zabilježeno u slučaju drugih fenolnih spojeva (Kocabey i sur., 2016).

5.3. Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju ukupnih fenola

U obje godine istraživanja zabilježen je pozitivan utjecaj procesa maceracije na koncentraciju ukupnih fenola budući da je u svim tretmanima zabilježen značajni porast njihove koncentracije u odnosu na kontrolni tretman (K), bez maceracije, kako je i prikazano u Grafikonima 1 i 2. Dobiveni rezultati u skladu su s prethodnim literurnim navodima (Bavčar i sur., 2011a; Milat i sur., 2019; Ružić i sur., 2011), prema kojima je proces maceracije doveo do značajno većih koncentracija ukupnih fenola u odnosu na standardno bijelo vino. U svom istraživanju, Ružić i sur. (2011) zaključuju kako je proces maceracije ključan faktor koji utječe na sadržaj fenolnih spojeva u bijelom vinu. Tretmani maceracije tijekom fermentacije i/ili produljene poslijefermentacijske maceracije ostvarili su najviše koncentracije ukupnih fenola. U 2019. godini, došlo je do porasta od 143 % koncentracije ukupnih fenola u tretmanu M42, u odnosu na tretman K, a tretman M14 nije se značajno razlikovao od tretmana M42. U 2020. godini, zabilježen je porast od 156 % u tretmanu M42 u odnosu na K tretman, odnosno 140 % u tretmanu M21, koji se međusobno nisu značajno razlikovali u koncentraciji ukupnih fenola. Prema Radeka i sur. (2008) i Jagatić Korenika i sur. (2014), tretmani maceracije doveli su do porasta u koncentraciji ukupnih fenola u odnosu na vina tretmana bez maceracije, što je potvrđeno i u ovom istraživanju.

Iako je statistički značajna i pozitivna korelacija utvrđena između ukupnih fenola i svih grupa pojedinačnih fenolnih spojeva u obje godine istraživanja (Tablica 5), najviše vrijednosti koeficijenta korelaciјe (r) zabilježene su u slučaju HBK i flavan-3-ola u 2019. godini ali i HCK u 2020. godini. Kraći proces maceracije rezultira vinima s relativno niskim koncentracijama flavanola ali je značajan doprinos onih spojeva koji se oslobađaju iz kožice. Suprotno tomu, veće koncentracije flavanola i spojeva koji se oslobađaju iz sjemenki može se očekivati jedino u slučaju kad maceracija traje i nakon završetka alkoholne fermentacije (González-Manzano i sur., 2004). Dulje trajanje procesa maceracije, osobito tijekom i nakon završetka alkoholne fermentacije, omogućava veću ekstrakciju fenolnih spojeva iz grožđa kao rezultat prisutnosti etanola koji povoljno utječe na njihovu ekstrakciju (Olejar i sur., 2016), budući da djeluje na otapanje vanjske lipidne ovojnica sjemenki (Casassa i sur., 2013b). Navedeno objašnjava veće koncentracije ukupnih fenola u tretmanima maceracije tijekom fermentacije ili onim poslijefermentacijskim kako je zabilježeno u ovom istraživanju.

Porast u koncentracijama ukupnih fenola u odnosu na tretman K zabilježen je u slučaju tretmana pretfermentacijske maceracije (CRIО), i to od 48 % u 2019. i 46 % u 2020. godini. Razlog tomu nije samo ekstrakcija iz kožice grožđa već i izloženost niskim temperaturama koje inhibiraju oksidativne enzime (Baiano i sur., 2012) i na taj način sprječavaju oksidaciju fenola do o-kvinona (Lukić i su., 2019a). Unatoč porastu koncentracije ukupnih fenola u

svim tretmanima, nije zabilježen proporcionalan rast s duljinom maceracije. Sličnu pojavu uočavaju i Kocabey i sur. (2016) koji utvrđuju pad u koncentraciji ukupnih fenola od petog do desetog dana maceracije, a zatim ponovni rast nakon 15 dana maceracije. Kao mogući razlog, autori navode adsorpciju oslobođenih fenolnih spojeva na talog kvasca ili kožicu grožđa, razgradnju fenolnih spojeva, njihovu oksidaciju ili kondenzaciju. Također, Jagatić Korenika i sur. (2023) ističu kako dulji period maceracije nije nužno praćen povećanjem koncentracije fenolnih spojeva, a kao razlog navode interakciju fenolnih spojeva sa polisaharidima iz stanične stjenke čija je prisutnost povezana sa depektinizacijom komine (Garrido-Bañuelos i sur., 2021). Autori Cojocaru i Antoce, (2019) u svom istraživanju na vinima koja također nisu bistrena bentonitom s ciljem uklanjanja proteina, prepostavljaju kako je moguće da nastupi interakcija između određenog fenolnog spoja i proteina što bi izazvalo spontano taloženje, a koje bi potencijalno rezultiralo smanjenjem ukupnih fenola u pojedinim tretmanima.

5.4. Utjecaj različitih tretmana maceracije na antioksidacijsku aktivnost vina 'Malvazija istarska'

U obje godine istraživanja primjena maceracije značajno je utjecala na antioksidacijsku aktivnost vina. Promatrajući rezultate metoda FRAP i ORAC, tretman produljene poslijevermentacijske maceracije u trajanju od 42 dana pokazao je najveću antioksidacijsku aktivnost, a tretman K najnižu. Ovakav proporcionalni porast antioksidacijske aktivnosti s duljinom trajanja maceracije zabilježen je u obje godine istraživanja. Pojedini autori (Milat i sur., 2019) utvrdili su značajne razlike u antioksidacijskoj aktivnosti vina, promatrajući standardno bijelo vino i vino dobiveno procesom maceracije, što je potvrđeno i u ovom istraživanju.

Fenolni spojevi imaju sposobnost antioksidacijskog djelovanja na način da "čiste" slobodne radikale i keliraju ione metala (Lodovici i sur., 2001), a pojedini autori utvrđuju i pozitivnu korelaciju između ukupnih fenola u vinu i antioksidacijskog kapaciteta (Jagatić Korenika i sur., 2014; Mitić i sur., 2010). U obje godine ovog istraživanja također je ustanovljena visoka pozitivna korelacija između koncentracije ukupnih fenola u vinu i antioksidacijske aktivnosti vina prema obje primijenjene metode, FRAP i ORAC. Prema Ružić i sur. (2011), relativno visoke vrijednosti koeficijenta korelacije R^2 regresijske analize za galnu kiselinu, katehin i resveratrol ukazuju na činjenicu da visoke koncentracije ovih spojeva mogu pozitivno utjecati na antiradikalno djelovanje bijelih vina. Najviši R^2 dobiven je korelacijom ukupnih fenola i antiradikalnog djelovanja, što sugerira da je antiradikalna aktivnost vina posljedica sinergističke aktivnosti pojedinih fenola.

U ovom istraživanju, na temelju koeficijenata korelacije izračunatih između koncentracija fenolnih spojeva pojedinih skupina te antioksidacijske aktivnosti (Tablica 6) utvrđeno je kako

su u 2019. godini veći utjecaj na antioksidacijsku aktivnost imale hidroksibenzojeve kiseline (HBK) i flavan-3-oli, dok je na temelju rezultata iz 2020. godine indikativan pozitivan utjecaj svih analiziranih skupina fenolnih spojeva na antioksidacijsku aktivnost vina. Razvidno je kako je primjena maceracije u 2019. godini dovela do izraženijih razlika između tretmana u pogledu koncentracije fenolnih spojeva što se odrazilo i na povezanost fenolnih spojeva i antioksidacijske aktivnosti vina.

5.5. Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju makroelemenata i mikroelemenata u vinima 'Malvazije istarske'

Prema Shimizu i sur. (2020), od nekoliko primijenjenih vinifikacijskih tehnologija, maceracija masulja imala je najveći utjecaj na mineralni sastav vina te je dovela do značajnih promjena u koncentraciji 18 elemenata. Promatraljući sumu makroelemenata u 2019. godini utvrđeno je kako su tretmani fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije značajno i podjednako utjecali na koncentraciju makroelemenata, dok u 2020. godini nije zabilježena značajna razlika između tretmana u koncentraciji ukupnih makroelemenata. Najzastupljeniji makroelement bio je kalij, u obje godine istraživanja, što je u skladu s rezultatima prethodnih istraživanja (Fermo i sur., 2021; Orbanić i sur., 2023; Rossi i sur., 2022). U ovom istraživanju, u 2019. godini došlo je do povećanja koncentracije kalija u svim tretmanima maceracije u odnosu na tretman K. Prema Bica i sur. (2020) koncentracija kalija pokazala je 25 puta veću vrijednost u čvrstoj frakciji masulja u odnosu na mošt ili vino, budući da kvasci konzumiraju značajne količine kalija tijekom procesa fermentacije. Duljom maceracijom potaknuto je oslobađanje kalija iz čvrste frakcije masulja u tekući dio, što bi moglo objasniti višu koncentraciju kalija u tretmanima M21 i M42 u 2019. godini, a slično navode i Cabello-Pasini i sur. (2013).

Produljena poslijefermentacijska maceracija masulja u trajanju od 21 i 42 dana značajno je utjecala na koncentraciju kalcija u obje godine istraživanja. U 2020. godini, koncentracija kalcija u svima tretmanima maceracije pri 16 °C značajno je porasla u usporedbi tretmanima K i CRIO. Autori Shimizu i sur. (2020) zamjećuju kako je koncentracija kalcija porasla nakon drugog dana maceraciju u odnosu na tretman bez maceracije, ali je zatim uočen pad od drugog do šestog dana maceracije.

Na koncentraciju magnezija značajno je utjecala primjena produljene poslijefermentacijske maceracije s obzirom na najviše zabilježene koncentracije ovog makroelementa u obje godine istraživanja. Porast koncentracije magnezija s duljim maceracijama zabilježen je i u istraživanju Rakonczás i sur. (2015) i Ricardo-da-Silva i sur. (1993).

Autori Đurđić i sur. (2017) navode kako crna vina sadrže veće koncentracije Na od bijelih vina proizvedenih standardnim postupkom proizvodnje, što je i očekivano budući da većina

iona prisutnih u vinu, uključujući natrij, potječe od mesa i kožice bobice (Cabello-Pasini i sur., 2013). Najviše vrijednosti natrija u 2019. godini zabilježene su u tretmanu M7, nakon čega je zabilježeno postupno smanjenje s duljim maceracijama. U 2020. godini tretmani fermentacijske i poslijefermentacijske maceracije ostvarili su više koncentracije natrija od tretmana K. Međutim, u 2019. godini uočene su znatno više koncentracije natrija nego u 2020. godini, koje su se kretale od 33,27 (M42) do 40,53 mg/L (M7). Veće koncentracije natrija u vinima povezuju se sa blizinom mora (Đurđić i sur., 2017; Hopfer i sur., 2015), što je i slučaj u ovom istraživanju budući da je pokusni vinograd udaljen od mora 400 metara. Općenito se sadržaj elemenata u vinu smanjuje nakon završetka alkoholne fermentacije, a uzrok tomu je taloženje nastalih kompleksa sa tartaratima, fenolnim spojevima i šećerima, niža topljivost elemenata u otopini s etanolom u odnosu na mošt, konzumacija elemenata od strane kvasaca tijekom fermentacije te pretakanje kojim se odvaja talog u kojem su se istaložili elementi (Hopfer i sur., 2015).

Promatrajući sumu mikroelemenata u 2019. godini, značajno najviša koncentracija zabilježena je u tretmanu M42, dok su se u 2020. godini istaknuli tretmani fermentacijske maceracije, odnosno tretmani M7 i M14. U istraživanju provedenom na sorti 'Teran' (Rossi i sur., 2022), utvrđena je pozitivna korelacija između ukupnih mikroelemenata i vrijednosti ukupnog suhog ekstrakta u vinu. Navedeno je djelomično u skladu s ovim istraživanjem budući da su vrijednosti ukupnog suhog ekstrakta u obje godine bile značajno najveće u tretmanu M7 koji je jedino u 2020. godini dosegao najviše koncentracije mikroelemenata. U 2019. godini, koncentracije svih mikroelemenata (Al, Cu, Fe i Mn) bile su značajno najveće u tretmanu M42. Budući da se mineralni spojevi uglavnom oslobađaju iz čvrstih dijelova grožđa (Soto Vázquez i sur., 2013), očekivano je kako će maceracija dovesti do viših koncentracija ovih spojeva u odnosu na standardno proizvedeno bijelo vino, što je ovim istraživanjem i potvrđeno.

Prema pojedinim autorima (Pohl, 2007; Shimizu i sur., 2020), produljena maceracija često dovodi do povećanja koncentracije Cr, Cu, Fe i Zn u vinu. U ovom istraživanju to je i potvrđeno u slučaju bakra, dok se koncentracija željeza razlikovala između dvije godine istraživanja. Željezo se u vinima obično nalazi u koncentracijama od 0,5 do 20 mg/L (Riganakos i Veltsistas, 2003), a ujedno je i najzastupljeniji mikroelement (Pohl, 2007), što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja. Budući da je željezo sadržano u kožici grožđa, očekivano je kako će dulje maceracije rezultirati većim koncentracijama, što je i potvrđeno u 2019. godini. Međutim u 2020. godini, zabilježen je značajan pad u koncentraciji željeza nakon sedam dana maceracije, što može biti posljedica djelovanja kvasaca, kako navode Riganakos i Veltsistas (2003). Smanjenje koncentracije željeza sa duljim maceracijama moguće je objasniti njegovim vezivanjem sa glutationom i drugim organskim spojevima kao što su zabilježili Kovačić i sur. (2016) u slučaju bakra. Bimpilas i sur. (2015) navode kako

flavonoidi mogu kelirati ione metale kao što su Cu i Fe, a takva sposobnost formiranja kompleksa sa metalima povezana je sa hidroksilnom funkcionalnom skupinom koja je vezana za benzenski B-prsten u *erto-položaju*. Autori zaključuju kako ekstrakcija i povećanje koncentracije fenolnih spojeva tijekom maceracije dovodi do kompleksnih reakcija i precipitacije pojedinih metala u vinu.

Tijekom fermentacije i dozrijevanja vina, mineralni sastav se mijenja i dolazi do smanjenja koncentracije pojedinih makroelemenata i mikroelemenata kao posljedica asimilacija od strane kvasaca te taloženja (Bora i sur., 2016). U obje godine istraživanja, tretman pretfermentacijske maceracije CRIO, postigao je više koncentracije mikroelemenata u odnosu na tretman K, a isto zapažaju i Soto Vázquez i sur. (2013).

U vinu je prisutna mala količina mangana, obično od 1 do 3 mg/L (Ribéreau-Gayon, 2006a), što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja. Koncentracija ovisi o sadržaju mangana u tlu, a primjenom određene tehnologije proizvodnje kao što je maceracija, dolazi do povećanja njegove koncentracije. Budući da sjemenke sadrže i do tri puta više mangana od kožice, te 30 puta više od mesa bobice, očekivano je kako će duljom maceracijom doći do porasta koncentracije ovog mikroelementa (Ribéreau-Gayon, 2006a), što je u ovom istraživanju i potvrđeno u 2019. godini. U 2020. godini tretmani maceracije nisu se međusobno značajno razlikovali.

Uzimajući u obzir utjecaj maceracije te s time povezano međudjelovanje ostalih spojeva vina, pretpostavljena je mogućnost kako su veće koncentracije fenolnih spojeva u vinima produljenih poslijefermentacijskih maceracija dovele do smanjenja koncentracije pojedinih mineralnih spojeva u vinima.

5.6. Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju vitamina u vinima 'Malvazije istarske'

Primjena produljene poslijefermentacijske maceracija masulja u trajanju od 42 dana pozitivno je utjecala na koncentraciju ukupnih B-vitamina u vinu što je vidljivo i na prikazu razdvajanja tretmana na osnovi sastava bioaktivnih spojeva (Grafikon 12 i 13). Dobiveni rezultati potvrđuju navode Radeka i sur. (2022), koji zamjećuju veću koncentraciju vitamina u crnim vinima u odnosu na bijela, što objašnjavaju primjenom procesa maceracije u proizvodnji crnih vina. Budući da su vitamini uglavnom smješteni u kožici bobice grožđa, očekivano je kako će proces maceracije dovesti do intenzivnijeg oslobođanja ovih spojeva. U obje godine istraživanja, tretman produljene poslijefermentacijske maceracije u trajanju od 42 dana najviše je utjecao na ukupne vitamine B skupine. Također, osim poslijefermentacijske maceracije, maceracija tijekom fermentacije u trajanju od 14 dana također je djelovala na porast koncentracije vitamina B skupine u odnosu na tretman K.

Maceracija je značajno utjecala i na koncentraciju vitamina C, ali negativno budući da je u 2019. godini je uočen trend opadanja koncentracija vitamina C s duljinom maceracije, a u tretmanu najdulje maceracije (M42) nije uopće detektiran. U 2020. godini vitamin C nije detektiran ni u jednom promatranom tretmanu. Kako navode Ribéreau-Gayon, (2005a), vitamin C odnosno askorbinska kiselina se u grožđu nalazi u niskim koncentracijama (oko 50 mg/L mošta) te naglo nestaje tijekom fermentacije i kontakta s kisikom. Askorbinska kiselina lako oksidira u prisustvu kisika, a reakcija može biti katalizirana ionima metala prisutnim u mediju (Vazquez i sur., 2009).

Prema Velić i sur. (2018), vitamin B1 odnosno tiamin se smanjuje tijekom fermentacije kao posljedica reakcije sa SO₂ i apsorpcije od strane bentonita dok Evers i sur. (2021) navode kako kvasci imaju sposobnost akumulacije većih količina tiamina. Autori Evers i sur. (2021) također zaključuju kako se više tiamina nalazi u kožici i sjemenkama grožđa u odnosu na meso. Navedeno je u skladu s rezultatima ovog istraživanja budući da su u 2019. godini tretmani M14 i M42 pokazali značajno veće koncentracije vitamina B1 u odnosu na kontrolni tretman, a u 2020. godini, tretmani M21 i M42. Moguće je da su niže koncentracije fenolnih spojeva u tretmanu M21 iz 2019. godine te tretmanu M14 iz 2020. godine posljedica njihove oksidacije do o-kinona koji imaju sposobnost za daljnju oksidaciju tiamina, tvoreći tiamin-disulfid (Labuschagne i Divol, 2021), što može potencijalno objasniti smanjenje koncentracije ovog vitamina upravo u navedenim tretmanima za svaku godinu istraživanja. Koncentracije riboflavina odnosno vitamina B2 u 2019. godini pokazuju najviše koncentracije u tretmanu M21 te u tretmanima M21 i M42 u 2020. godini. Crna vina obično sadrže veće koncentracije riboflavina u odnosu na bijela (Hall i sur., 1956), što može ukazivati na utjecaj maceracije na koncentraciju ovog vitamina. S druge strane, prema Evers i sur. (2021), koncentracija riboflavina je veća u vinu u odnosu na mošt, a povećanje je izraženije u bijelim vinima u odnosu na crnu. Međutim, takvo povećanje koncentracije riboflavina posljedica je biosinteze od strance kvasca *Saccharomyces cerevisiae* tijekom alkoholne fermentacije te je proporcionalno s rastom stanice kvasca (Evers i sur., 2023), što sugerira kako je povećanje najvjerojatnije posljedica djelovanja kvasaca (Ribéreau-Gayon, 2005a), a u manjoj mjeri izravnog utjecaja ekstrakcije iz čvrstih dijelova grožđa (Evers i sur., 2021).

Niacin odnosno vitamin B3 postigao je najviše koncentracije od svih detektiranih vitamina, u obje godine istraživanja, što je u skladu s podacima iz literature (Hall i sur., 1956; Orbanić i sur., 2023; Radeka i sur., 2022). U obje godine istraživanja, najveće koncentracije vitamina B3 i B6 zabilježene su u tretmanu M42 te su oba vitamina kvantitativno najzastupljenija od svih detektiranih vitamina zbog čega i najviše pridonose ukupnoj sumi vitamina u promatranim vinima. Prema Evers i sur. (2021) i Radeka i sur. (2022), više koncentracije vitamina B3 zabilježene su u crnim vinima u odnosu na bijela, što je najvjerojatnije

posljedica smještaja vitamina B3 pretežito u kožici i sjemenki grožđa. Navedeno potvrđuje rezultate ovog istraživanja s obzirom na najveće koncentracije zabilježene u tretmanu poslijefermentacijske maceracije u trajanju od 42 dana. Prema Ribéreau-Gayon, (2005b) kvasci koriste piridoksin (vitamin B6) tijekom fermentacije te ga potom oslobađaju natrag u medij, a njegove koncentracije u moštu i vinu su gotovo jednake.

Prisutnost kožice grožđa tijekom proizvodnje bijelih vina povećava ukupnu populaciju živih stanica kvasaca u usporedbi s vinom proizvedenim bez kontakta s kožicom (Sancho-Galán i sur., 2021). Navedeno je najvjerojatnije posljedica veće dostupnosti hranjivih tvari i/ili ko-faktora rasta kao što su minerali ili vitamini koji su važni za brzi razvoj kvasca na početku alkoholne fermentacije, a koji potječu iz kožice grožđa. Također, Aresta i sur. (2020) zaključuju kako kožice i sjemenke grožđa kvascima predstavljaju izvor bioaktivnih i nutritivnih spojeva, koji uključuju i vitamine.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako je maceracija masulja koja se odvija tijekom i/ili je produljena i nakon završene alkoholne fermentacije, pozitivno utjecala na koncentraciju većine vitamina. Dobiveni rezultati najvjerojatnije su posljedica direktnog oslobađanja vitamina iz kožice i sjemenke grožđa uslijed duljeg kontakta ili njihovog ponovnog oslobađanja od strane kvasaca autolizom, nakon prethodne apsorpcije.

5.7. Utjecaj različitih tretmana maceracije na koncentraciju hlapljivih spojeva arume vina 'Malvazija istarska'

Primjena tretmana maceracije tijekom fermentacije, te produljene maceracije nakon fermentacije utjecala je na povećanje ukupne koncentracije monoterpena u vinima. Značajne količine monoterpena nalaze se u kožici bobice (Ayestarán i sur., 2019; Lukić i sur., 2019a), što objašnjava dobivene rezultate, kao i podatak da su u obje godine istraživanja u kontrolnom tretmanu zabilježene najmanje koncentracije monoterpena. Slično uočavaju i Radeka i sur. (2008), unatoč mnogo kraćem trajanju maceracije, od 10 do 30 sati. Prema Crespo García i sur. (2021), 90 % geraniola nalazi se u kožici, dok je linalol raspoređen 50 % u kožici, a 50 % u mesu bobice. U ovom istraživanju, najveće koncentracije linalola, kao najzastupljenijeg terpenskog alkohola (Corona i sur., 2021), zabilježene su u tretmanima produljene poslijefermentacijske maceracije (M21 i M42) u obje godine, a u 2020. godini i u tretmanu M7. Ovakvi rezultati u skladu su s navodima Baron i sur. (2017), prema kojima dulja maceracija utječe na povećanje koncentracije linalola u vinima. Također, u ovom istraživanju koncentracija linalola u obje godine istraživanja bila je viša od praga osjetljivosti koji iznosi $15 \mu\text{g/L}$ (Guth, 1997), u svim promatranim tretmanima. Na koncentracije geraniola najveći utjecaj imala je primjena pretfermentacijske maceracije (CRIOD) u obje godine istraživanja, a u 2020. godini i fermentacijska maceracija u trajanju od 7 dana. U obje godine istraživanja i u svim ispitivanim tretmanima, koncentracije

geraniola bile su iznad praga osjetljivosti koji iznosi 30 µg/L (Guth, 1997). Prema literaturnim podacima, koncentracija geraniola se povećava s duljinom maceracije (Baron i sur., 2017; Palomo i sur., 2006; Radeka i sur., 2008). Međutim, u navedenim istraživanjima maceracija je trajala tek nekoliko sati, dok je u ovom istraživanju smanjenje koncentracije geraniola zabilježeno u vinima produljenih maceracija, najvjerojatnije kao posljedica pretvorbe geraniola u citronelol te druge monoterpenske alkohole od strane kvasaca (Ugliano i sur., 2006; Ugliano i Henschke, 2009) ili djelomičnog gubitka tijekom bio-sintetskog puta sterola (Lukić i sur., 2017a). Povećanje koncentracije citronelola zabilježeno je s duljim maceracijama u obje godine istraživanja, što potkrepljuje prethodnu tvrdnju. Koncentracije citronelola prelazile su prag osjetljivosti koji iznosi 18 µg/L (Guth, 1997) jedino u tretmanima maceracije M21 i M42 u 2019. godini i M7, M14, M21 i M42 u 2020. godini. Kako navode Rodriguez-Bencomo i sur. (2008), razlike između dvije berbe mogu se pripisati početnom sastavu mošta i uvjetima fermentacije u pojedinoj godini. Jedan od najzastupljenijih monoterpenskih alkohola u obje godine istraživanja bio je i α -terpineol. Ovaj spoj nastaje oksidacijom ostalih monoterpena (Baron i sur., 2017; Lukić i sur., 2015), a pojedini autori (Baron i sur., 2017) zabilježili su povećanje koncentracije nakon 24 sata maceracije. Unatoč tome što su dobivene koncentracije nekih monoterpena niže od praga osjetljivosti, kao što je slučaj s α -terpineolom (250 µg/L) (Ferreira i sur., 2000), sinergijski i kumulativni učinak pojedinih aromatskih spojeva može pozitivno doprinijeti aromi vina (Radeka i sur., 2008). Tijekom maceracije koja se odvija usporedno s fermentacijom, terpenski spojevi prolaze kroz različite procese, uključujući njihovo oslobođanje iz kožice bobice, hidrolize vezanih oblika, promjene uzrokovane djelovanjem kvasaca te gubitka ili apsorpcije na čvrste dijelove grožđa (Lukić i sur., 2017a).

Kožica bobice sadrži većinu primarnih spojeva arome vina, osobito terpena i norizoprenoida, a primjena maceracija pokazala se korisnom u svrhu poboljšanja sortnog karaktera vina (Palomo i sur., 2007). Rezultati ovog istraživanja potvrđuju prethodne navode budući da su u tretmanima maceracije u 2020. godini zabilježene značajno više koncentracije C₁₃-norizoprenoida nego u tretmanu K. Suprotno, u 2019. godini primjena maceracije nije dovela do značajnijih promjena u koncentraciji C₁₃-norizoprenoida u odnosu na kontrolni tretman. Senzorno najznačajniji i kvantitativno najzastupljeniji C₁₃-norizoprenoid, slobodni β -damaskenon, u 2019. godini pronađen je u najvišim koncentracijama u vinima tretmana K, Crio i M21, a najmanje koncentracije zabilježene su u tretmanima M7, M14 i M42. U 2020. godini, svi tretmani maceracije pokazuju značajno veće koncentracije β -damaskenona u odnosu na kontrolni tretman. Skupina autora (Palomo i sur., 2007), utvrđuje povećanje koncentracije β -damaskenona u vinima proizvedenim postupkom maceracije, dok Radeka i sur. (2012) navode povećanje koncentracije u trećem

danu maceracije u odnosu na prvi, a potom smanjenje u petom danu maceracije. U svom istraživanju, Callejón i sur. (2012) zaključuju kako maceracija može dovesti do adsorpcije β -damaskenona na kožicu grožđa te posljedično smanjiti njegovu hlapljivost. Autori također navode kako je smanjenje koncentracije β -damaskenona posljedica prisutnosti kožice i sjemenki grožđa u mediju koji onda inhibitorno utječe na oslobođanje i hidrolizu ne-hlapljivih prekursora β -damaskenona tijekom fermentacije. Navedena tvrdnja može djelomično objasniti smanjenje koncentracije β -damaskenona u nekim tretmanima maceracije u 2019. godini. Ovaj spoj je sa senzornog gledišta vrlo značajan zbog niskog praga osjetljivosti koji iznosi 0,05 µg/L, a u ovom istraživanju koncentracije β -damaskenon u svim tretmanima prelazile su navedeni prag. Pojedini autori (Radeka i sur., 2012) primjećuju smanjenje koncentracije β -ionona duljim trajanjem maceracije, od jedan do pet dana. U ovom istraživanju, u 2019. godini nije utvrđena značajna razlika u koncentraciji β -ionona između tretmana, dok u 2020. godini tretmani maceracije M14, M21 i M42 pokazuju značajno više koncentracije od ostalih tretmana. Kako ističu Callejón i sur. (2012), β -ionon se brzo oslobađa iz kožice pod utjecajem etanola no brzo dolazi i do njegove degradacije, stoga konačna koncentracija ovog spoja u vinu predstavlja ravnotežu između njegove ekstrakcije, hidrolize, degradacije i hlapljivosti, što potencijalno može objasniti različitu dinamiku ekstrakcije između pojedinih tretmana promatrajući dvije godine istraživanja.

Prema Lasanta i sur. (2023), smanjenje udjela β -damaskenona i β -ionona tijekom vremena, te pojava drugih norizoprenoida i njihovih derivata, kao što su vitispiran, aktinidiol i 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalen (TDN) povezana je razvijenijim strukturama i aromama. U obje godine istraživanja, primjena maceracije masulja značajno je utjecala na povećanje koncentracije vitispirana I i II. U ovom istraživanju, razlike između dviju ispitivanih godina u koncentraciji ukupnih C₁₃-norizoprenoida potencijalno se mogu pripisati različitim početnim sastavom karotenoida u grožđu.

Produljena poslijefermentacijska maceracija u trajanju od 21 i 42 dana imala je najveći utjecaj na koncentraciju 2-feniletanola, u obje godine istraživanja, koji je zbog najveće zastupljenosti i najviše doprinio ukupnoj koncentraciji alkohola u istraživanim vinima. Pojedini autori (Aleixandre-Tudo i sur., 2015), uočili su značajno povećanje koncentracije 2-feniletanola u bijelim vinima proizvedenim postupkom pretfermentacijske maceracije te maceracijom tijekom fermentacije, što je najvjerojatnije posljedica povećanja koncentracije aminokiselina kao rezultat primjene postupka maceracije, prethodno uočeno od strane Guitart i sur. (2015). U ovom istraživanju, pretfermentacijska maceracija nije značajno utjecala na povećanje koncentracije 2-feniletanola, dok se utjecaj produljene poslijefermentacijske maceracije pokazao značajnim. U 2020. godini, fermentacijski tretmani M7 i M14 također su postigli veće koncentracije 2-feniletanola od tretmana K. Niže

koncentracije 2-feniletanola u tretmanima pretfermentacijske „hladne“ maceracije u odnosu na kontrolni tretman zabilježili su i Lukić i sur. (2017b) u crnom vinu te Jagatić Korenika i sur. (2018) u bijelom vinu. Budući da su razlike između tretmana K i CRIo u koncentraciji 2-feniletanola bile statistički značajne u 2019. godini, moguće je zaključiti kako su u ovoj godini veće koncentracije dušika oslobođenog iz kožice ometale *Erllichov* mehanizam formiranja ovog spoja ili je došlo do njegove fiksacije na makromolekule (Yilmaztekin i sur., 2015). Pojedini autori (Lukić i sur., 2017a; Prusova i sur., 2022) navode kako su vina proizvedena procesom maceracije bogatija C₆-alkoholima od onih u kojima maceracija nije bila provedena. Navedeno je djelomično u skladu s ovim istraživanjem, budući da je od tri C₆-alkohola detektiranih u vinima, maceracijom porasla koncentracija jedino 1-heksanola, a isto navode i Cabaroglu i sur. (1997). Povećanje koncentracije 1-heksanola sa maceracijom zamjećuju i Palomo i sur. (2007). Prema Roldán i sur. (2021), C₆-spojevi uglavnom su prisutni u moštu budući da nastaju enzimatskom oksidacijom više nezasićenih masnih kiselina iz grožđa djelovanjem lipoksiгенaze. Autori time objašnjavaju izostanak povećanja koncentracije C₆-alkohola u tretmanima koji uključuju ekstrakciju iz kožice, najvjerojatnije kao rezultat inhibicije lipoksiгенaze od strane fenolnih spojeva (Yu i sur., 2013), najzastupljenijih u tretmanima maceracije. Također, gubitak C₆-alkohola posljedica je apsorpcije na makromolekule i različite komponente kožice bobice (Ferreira i sur., 1995), kao i njihova transformacija od strane metabolizma kvasca (Palomo i sur., 2006), što može objasniti smanjenje koncentracije *cis*- i *trans*-3-heksenola u vinima nakon primijenjenog postupka maceracije, odnosno njihova najviša koncentracija u kontrolnom tretmanu.

Primjena maceracije nije dovela do značajnog pozitivnog utjecaja na koncentraciju masnih kiselina u vinima. U obje godine istraživanja zabilježene su niže koncentracije masnih kiselina u tretmanima maceracije u odnosu na tretman K, a jedina iznimka je tretman CRIo u 2020. godini koji se nije značajno razlikovao od kontrolnog tretmana. Kako navode Lukić i sur. (2017a), moguće je da je prisutnost kožice grožđa na određeni način inhibirala stvaranje ovih spojeva pomoću kompetitivnih supstrata ili inhibitornih enzima prisutnih u mediju ili je nastupila apsorpcija na površinu kožice. Čvrsti dijelovi grožđa tijekom fermentacije sposobni su inhibirati biosintezu masnih kiselina u stanicama kvasaca, koji ih onda asimiliraju izravno iz mošta, što posljedično dovodi do smanjenja koncentracije masnih kiselina u vinu (Valero i sur., 2001).

Pojedini autori (Aleixandre-Tudo i sur., 2015; Yilmaztekin i sur., 2015), zabilježili su smanjenje koncentracije heksanske, oktanske i dekanske kiseline usporedno s produljenjem maceracije dok Sell i sur. (2003) navode kako kontakt s kožicom nije značajno utjecao na koncentracije heksanske, oktanske i nonanske kiseline. U ovom istraživanju utvrđeno je smanjenje koncentracije ovih spojeva u odnosu na kontrolni tretman, međutim

nije utvrđen proporcionalni pad koncentracije s duljinom maceracije, dok u 2019. tretmani maceracije nisu imali značajan utjecaj na u koncentracije nonanske kiseline.

Prisutnost C₆-C₁₀ masnih kiselina u vinu uglavnom se povezuje s neugodnim mirisima. Međutim, njihova prisutnost može imati pozitivan učinak na aromatsku ravnotežu u vinima budući da sprječava hidrolizu odgovarajućih estera (Ayestarán i sur., 2019). Masne kiseline mogu formirati estere u vinu, što potencijalno može dovesti do smanjenja koncentracije masnih kiselina tijekom maceracije (Ivanova-Petropulos i sur., 2014), a navedeno bi potencijalno moglo vrijediti i za rezultate ovog istraživanja.

U prvoj godini ovog istraživanja proces maceracije nije doveo do povećanja koncentracije etilnih estera budući da je u svim tretmanima maceracije zabilježena niža koncentracija u odnosu na tretman K. Naredne godine, tretman CRI0 nije se razlikovao od tretmana K, a ostvario je veće koncentracije od ostalih tretmana maceracije. U istraživanju Jagatić Korenika i sur. (2018), u vinima proizvedenim primjenom hladne maceracije u trajanju od 6 sati pri 10 °C, došlo je do značajnog porasta u koncentraciji sljedećih etilnih estera: etil-butanoat, etil-2-metilbutanoat i etil-dodekanoat, dok je u ovom istraživanju utvrđen porast koncentracije jedino etil-pentanoata u tretmanu CRI0 u odnosu na tretman K, u obje godine istraživanja. Najzastupljeniji etilni esteri u ovom istraživanju su etil-oktanoat i etil-heksanoat, kako navode i Ayestarán i sur. (2019), a oba se u vinima nalaze prilično iznad praga osjetljivosti koji iznosi 5 µg/L za etil-oktanoat te 14 µg/L za etil-heksanoat. Wang i sur. (2016) u svom istraživanju bilježe značajno veće koncentracije etil-heksanoata u vinima proizvedenim produljenom maceracijom tijekom fermentacije, u odnosu na tretman bez maceracije ali i tretman hladne maceracije, dok je suprotno zabilježeno u ovom istraživanju. Pojedini autori (Aleixandre-Tudo i sur., 2015) utvrdili su smanjenje koncentracije etil-butirata i etil-heksanoata u vinima u kojima je maceracija provedena tijekom fermentacije u odnosu na kontrolni tretman, bez maceracije. Prema Lukić i sur. (2015) bijela vina proizvedena postupkom produljene maceracije nakon čega je uslijedilo dozrijevanje u drvenim bačvama, postigla su niže koncentracije estera u odnosu na vina proizvedena standardnim postupkom proizvodnje koji ne uključuje maceraciju masulja. Autori navode kako razlog tome može biti hlapljenje uslijed visokih temperatura i potapanje klobuka tijekom maceracije i fermentacije, ali i kontakt s talogom koji može adsorbirati estere (Liberatore i sur., 2010) te oslobođiti esteraze koje će ih hidrolizirati (Ancín-Azpilicueta i sur., 2009). Nadalje, fenolni spojevi prisutni u kožici grožđa i oslobođeni u medij tijekom fermentacije mogu djelovati na etilne estere i druge hlapljive spojeve na način da smanjuju njihovu hlapljivost (Callejón i sur., 2012). Utjecaj maceracije, stoga, nema pozitivan utjecaj na koncentraciju etilnih estera kako je i potvrđeno u ovom istraživanju, a prema Ivanova-Petropulos i sur. (2014), dulje

maceracije mogu rezultirati smanjenjem etilnih estera kao posljedica ne-enzimatske hidrolize.

Kao i u slučaju etilnih estera, proces maceracije doveo je do smanjenja koncentracije acetatnih estera u obje godine istraživanja, što je jasno vidljivo i u grafičkom prikazu razdvajanja tretmana u dvodimenzionalnom prostoru (Grafikoni 14 i 15, a) i b)). U svom istraživanju, Palomo i sur. (2007), zabilježili su porast koncentracije izoamil-acetata i heksil-acetata u vinima gdje je provedena maceracija u trajanju od 15 i 18 sati u odnosu na vina tretmana bez maceracije. Suprotno, u ovom istraživanju zabilježen je pad koncentracije ovih spojeva u tretmanima maceracije u odnosu na kontrolni tretman. Drugi autori (Aleixandre-Tudo i sur., 2015; Callejón i sur., 2012; Lukić i sur., 2017a) također navode smanjenje koncentracije acetatnih estera tijekom fermentacije s kožicom, a kao moguće razloge navode vezivanje na kožicu grožđa ili inhibicija kvaščeva enzima acetiltransferaze tijekom fermentacije. Kvantitativno najzastupljeniji acetatni ester u vinima obje godine istraživanja bio je izoamil-acetat, a zbog niskog praga osjetljivost koji iznosi 30 µg/L (Guth, 1997), njegov je doprinos aromi vina značajan. Koncentracije 2-feniletil-acetata, sljedećeg najzastupljenijeg acetatnog estera, nisu prelazile prag osjetljivosti od 250 µg/L (Guth, 1997). Ayestarán i sur. (2019) navode kako su najveće koncentracije heksil-acetata zabilježene tijekom konvencionalne proizvodnje vina dok Callejón i sur. (2012) ističu kako je do naglog smanjenja koncentracije izoamil-acetata došlo nakon završetka fermentacije u prisutnosti kožice grožđa. Fermentacija na kožici bobice dovela je do blagog smanjenja koncentracije izoamil-acetata u odnosu na fermentaciju bez kožica, dok je utjecaj na heksil-acetat i 2-feniletil-acetat bio mnogo snažniji, kako navode Lukić i sur. (2017a). Navedena pojava je zabilježena i u ovom istraživanju budući da tretman CRIQ u kojem se fermentacija odvijala bez prisutnosti kožice bilježi značajno više koncentracije izoamil-acetata, heksil-acetata i 2-feniletil-acetata, u odnosu na tretmana u kojima se fermentacija odvijala na kožici, odnosno usporedno s maceracijom. Kao i u slučaju etilnih estera, smanjenje koncentracije acetatnih estera s produljenjem trajanja maceracije najvjerojatnije je posljedica ne-enzimatske hidrolize, kako navode autori Ivanova-Petropulos i sur. (2014). Niže koncentracije heksil-acetata u vinima proizvedenim procesom maceracije mogu biti povezane s višim koncentracijama fenolnih spojeva u takvim vinima, koji inhibiraju djelovanje lipoksiigenaza odgovornih za stvaranje heksil-acetata (Yu i sur., 2013). Također, lipidi kao što su nezasićene masne kiseline mogu sprječiti ekspresiju gena ATF1 (*Alkohol acetil-transferaza*) odgovornog za proizvodnju acetatnih estera (Antalick i sur., 2014; Sumby i sur., 2010).

Produljena poslijefermentacijska maceracija masulja pozitivno je utjecala na koncentraciju ostalih estera u obje godine istraživanja kao što je i prikazano multivarijantnom analizom podataka primjenom PCA (Grafikoni 14 i 15, a) i b)). Suprotno, primjena pretfermentacijskog tretmana maceracije ili maceracije tijekom fermentacije nije dovela do porasta koncentracije ove skupine estera. Jedina iznimka je tretman M14 u 2019. godini u kojem su zabilježene veće koncentracije u odnosu na tretman K. Pojedini autori (Yilmaztekin i sur., 2015) navode kako jedini ester čije se koncentracije nisu smanjile s produljenjem maceracije je dietil-sukcinat, što je djelomično u skladu s rezultatima ovog istraživanja.

Osim dietil-sukcinata, u tretmanima poslijefermentacijske maceracije zabilježene su i najveće koncentracije etil-laktata, u obje godine istraživanja. Dobiveni rezultati u skladu su s opažanjima Aleixandre-Tudo i sur. (2015), koji navode značajno povećanje koncentracija dietil-sukcinata i etil-laktata u vinima u kojima je provedena fermentacija na kožici. Dietil-sukcinat i etil-laktat su esteri koji se formiraju uglavnom tijekom malolaktične fermentacije (Gómez García-Carpintero i sur., 2012) što predstavlja jedno od mogućih objašnjenja povećanja ovih spojeva u tretmanima maceracije. Također, prema Torrens i sur. (2010), povećana koncentracija ovih spojeva može biti potaknuta kontaktom s talogom kvasaca.

Povećanje koncentracije skupine ostalih estera zabilježeno je i u istraživanju Horvat, (2020) gdje je ispitivan utjecaj bistrenja na koncentraciju spojeva arome te je zaključeno kako je povećanje najvjerojatnije posljedica spontanih reakcija esterifikacije s ciljem postizanja ravnoteže u koncentracijama u odnosu na koncentracije prekursora (alkohola i kiselina). Čimbenici koji utječu na stvaranje estera u vinu i njihovu koncentraciju odnose se na količinu estera i njihovih prekursora prisutnih u grožđu, temperatura fermentacije, prevladavajući soj kvasca te dostupna hranjiva, posebice koncentracija dušičnih spojeva i čvrstih tvari mošta (Sumby i sur., 2010), a posljednje najvjerojatnije predstavlja osnovni razlog više koncentracije estera iz skupine ostali esteri u tretmanima produljenih maceracija u ovom istraživanju.

Unutar skupine benzenoida detektiran je jedino spoj benzaldehid. Skupina autora (Palomo i sur., 2007; Zhang i sur. 2015) utvrđuje kako maceracija nije dovela do povećanja koncentracije benzaldehida u vinu, što je u skladu s rezultatima druge godine ovog istraživanja. Međutim, u prvoj godini, utvrđene su značajne razlike između tretmana, te su svi tretmani maceracije osim tretmana CRI0 ostvarili veće koncentracije benzaldehida u odnosu na tretman K. Povećanje koncentracije benzaldehida u vinima nakon procesa maceracije zamjećuju i Cabaroglu i sur. (1997) te Crespo García i sur. (2021). Benzaldehid uglavnom nastaje oksidacijom benzil-alkohola, međutim porast koncentracije ovog spoja moguć je i kvascima potaknutom reakcijom oksidacije aminokiselina (fenilalanin), glikozidnih prekursora, fenolnih spojeva ili nekih sekundarnih spojeva kao što su fenil-

octena kiselina i *p*-hidroksibenzojeva kiselina (Genovese i sur., 2007; Zhang i sur., 2015). Francesca i sur. (2014) u svom istraživanju zamjećuju pojavu benzaldehida tek u poslijefermentacijskom tretmanu maceracije u trajanju od 50 dana te porast koncentracije usporedno s duljinom trajanja.

Od ostalih skupina hlapljivih spojeva detektirani su i laktoni, a jedini detektirani laktон u vinima obje godine istraživanja bio je γ -nonalakton. U vinu uglavnom nastaju ciklizacijom odgovarajućih γ -hidroksikarboksilnih kiselina, nestabilnih molekula koje nastaju deaminacijom glutaminske kiseline i procesom dekarboksilacije (Jagatić Korenika i sur., 2021b). U 2019. godini primjena maceracije nije značajno utjecala na koncentraciju γ -nonalaktona dok su u 2020. godini u svim tretmanima maceracije utvrđene značajno više koncentracije γ -nonalaktona u odnosu na kontrolni tretman. Pojedini autori (Nakamura i sur., 1988) navode koncentracije od 0 do 16 $\mu\text{g/L}$ u bijelim vinima i 12 do 43 $\mu\text{g/L}$ u crnim vinima. Degradacija linolne kiseline, zastupljene u visokim koncentracijama u sjemenki i kožici bobice, putem hidroksikiselina dovodi do stvaranja 4-oksononanske kiseline, odnosno prekursora za sintezu γ -nonalaktona (Ferron i sur., 2020). Prepostavljeno je kako su veće koncentracije γ -nonalaktona u tretmanima maceracije posljedica duljeg kontakta s kožicom i sjemenkama što je putem niza mehanizama dovelo do sinteze ovog spoja.

5.8. Utjecaj različitih tretmana maceracije na senzorna svojstva vina 'Malvazija istarska'

Primjena maceracije pozitivno je utjecala na senzorna svojstva vina prve godine istraživanja, budući da su utvrđene značajne razlike ovisno o primjenjenom tretmanu. Vina tretmana produljene poslijefermentacijske maceracije (M21 i M42) te tretmana 14-dnevne maceracija masulja (M14) senzorno su najbolje ocijenjena prema O.I.V. metodi 100 bodova. Značajno nižom ocjenom ocijenjena su vina tretmana CRIO, dok su vina tretmana K i M7 ocijenjena najnižim ocjenama. Budući da su sva vina ocijenjena ocjenama većim od 82 boda, prema Članku 33. Pravilnika o vinarstvu (Pravilnik o vinarstvu, 2022b), vina su svrstana u kategoriju vrhunskih vina s kontroliranim zemljopisnim podrijetлом (Vrhunsko vino KZP). U 2020. godini maceracija je također značajno utjecala na senzorni doživljaj vina, ali su razlike između tretmana slabije izražene. Unatoč tomu, svi tretmani maceracije ocijenjeni su većim ocjenama u odnosu na kontrolni tretman prema O.I.V. metodi 100 bodova. Također, sva vina tretmana maceracije, osim vina tretmana M21 koje je ocijenjeno s nešto manje od 82 boda, svrstana su u kategoriju vrhunskih vina s kontroliranim zemljopisnim podrijetлом (Pravilnik o vinarstvu, 2022b).

Na temelju rezultata kvantitativne deskriptivne senzorne analize vina (Tablice 13 i 14) utvrđeno je kako su mirisi *cjvetni* i *voćni* detektirani u svim tretmanima, te su ujedno i najzastupljenija skupina mirisa obje godine istraživanja. Navedeno je u skladu s prethodnim istraživanjima provedenima na sorti 'Malvazija istarska' (Lukić i sur., 2015; Lukić i Horvat, 2017; Radeka i sur., 2008; Staver i sur., 2013) u kojima je aromatski profil ove sorte opisan kao voćno-cjvetni. U ovom istraživanju utvrđene su razlike u intenzitetima mirisa *cjvetni* i *voćni* između tretmana unutar pojedine godine. U 2019. godini tretmani maceracije CRIO, M14 i M42, pokazali su značajno veće intenzitete mirisa *cjvetni* i *voćni* u odnosu na tretman K. Promatraljući rezultate hlapljivih aromatskih spojeva u toj godini, tretman CRIO istaknuo se s višim koncentracijama geraniola i β -damaskenona, tretman M14 s nešto višom koncentracijom estera iz skupine *ostali esteri*, dok se tretman M42 istaknuo u koncentracijama ukupnih monoterpena, alkohola i ostalih estera. Iako je tretman M21 također postigao visoke intenzitete u pogledu zastupljenosti mirisa *cjvetno* i *voćno*, te vrijednosti nisu bile statistički značajne u odnosu na tretman K. Naredne godine, utjecaj maceracije bio je slabije izražen budući da ni u jednom tretmanu nisu utvrđeni statistički viši intenziteti *cjvetnog* i *voćnog* mirisa u odnosu na tretman K. U svom istraživanju Lukić i sur. (2015) navode kako su voćni esteri, kao što su etil-heksanoat i etil-oktanoat najviše zasluzni za prevladavajuću voćnu aromu vina 'Malvazija istarska', kao i visoke koncentracije norizoprenoida β -damaskenona. Osim estera, i monoterpeni značajno doprinose voćnim i cjvetnim mirisima zbog svojih relativno niskih pragova osjetljivosti (Lukić i sur., 2020), dok mirisni alkohol 2-feniletanol doprinosi cjvetnim mirisima koji uglavnom podsjećaju na ružu i ljljan (Naranjo i sur., 2021), što je potvrđeno i u ovom istraživanju. U odnosu na 2019. godinu gdje su tretmani maceracije, osim tretmana M7, ostvarili veće intenzitete *cjvetnih* i *voćnih* mirisa od tretmana K (iako u tretmanu M21 bez statističke razlike), u 2020. godini to nije bio slučaj. Niži intenziteti ovih skupina mirisa u nekim tretmanima 2020. godine mogu se objasniti većom koncentracijom fenolnih spojeva u toj godini, koji potencijalno mogu djelovati inhibitorno na hlapljivost pojedinih spojeva arome. Prema Lund i sur. (2009), pojedini fenolni spojevi mogu potisnuti ili naglasiti određenu aromu vina ovisno o tome radi li se o povećanju ili smanjenju praga osjetljivosti pojedinog aromatskog spoja u interakciji s fenolnim spojevima. Aleixandre-Tudo i sur. (2015) utvrđuju kako maceracija prije i tijekom fermentacije rezultira vinima kompleksnijeg senzornog profila s naglašenim mirisom zrelog voća u odnosu na svježa vina tropске arome kakva prevladava u vinima proizvedenim standardnim postupkom proizvodnje bijelih vina, odnosno bez maceracije. Relativno visoki intenziteti skupina mirisa *cjvetni* i *voćni* u tretmanima ovog istraživanja, koji su se na ljestvici od 1-10 kretali u vrijednostima između 4,79 do 7,13, najvjerojatnije su posljedica većih koncentracija monoterpena kao i 2-feniletanola zabilježenih u tretmanima maceracija, u obje godine istraživanja. Međutim, unatoč višim koncentracijama ovih spojeva u tretmanima

maceracije u odnosu na tretman K, visoke koncentracije etilnih i acetatnih estera, kao i masnih kiselina u kontrolnom tretmanu najvjerojatnije su imale najveći utjecaj na relativno visoke intenzitete *cijetnih* i *voćnih* mirisa, zbog čega se tretmani maceracije u 2020. godini nisu značajnije istaknuli.

Svi tretmani maceracije značajno su utjecali na skupinu mirisa *suho/prosušeno voće*, u obje godine istraživanja. U 2019. godini istaknuo se tretman M42 sa značajno najvišim intenzitetom ove skupine mirisa, dok su u 2020. godini tretmani maceracije u trajanju od 14, 21 i 42 dana postigli najviše intenzitete. Aleixandre-Tudo i sur. (2015) u svom istraživanju povezuju arome suhe trave, grožđica, meda i marmelade s onim tretmanima u kojima je provedena maceracija usporedno s fermentacijom, dok vina pretfermentacijske maceracije opisuju mirisima žute jabuke, košturničavog i prosušenog voća te vegetalnim mirisima. Buican i sur. (2023) također navode kako su intenziteti svojstava mirisa poput meda, suhih smokvi i duhana postigli značajno povećanje kao rezultat produljenog kontakta s kožicom grožđa.

Proces maceracije također je utjecao na miris *orašastog* voća koji je u 2019. godini bio zamijećen jedino u tretmanima duljih maceracija, od 14 do 42 dana. Naredne godine ovaj je miris zapažen u svim tretmanima ali najveći intenziteti zabilježeni su u tretmanima produljenih poslijefermentacijskih maceracija, M21 i M42. Miris orašastog voća najčešće se povezuje s benzaldehidom u vinu (Genovese i sur., 2007), a ovaj spoj je u 2019. godini bio najviše zastupljen u tretmanima produljenih maceracija, osobito M21 i M42. Prema Benucci i sur. (2018), prisutnost benzaldehida u vinu povezuje se s aromama badema i prženog. Osim benzaldehida, mirisni deskriptor orašastog i kremastog je i izoamil-laktat (Benucci i sur., 2018). U ovom istraživanju najviše koncentracije ovog estera zabilježene su u tretmanima M21 i M42 u 2019. godini i tretmanima M42 u 2020. godini, što je u skladu s rezultatima senzorne analize. Uz miris koji podsjeća na kokos, γ -nonalakton u vinu povezan je i sa mirisom badema (Rocha i sur., 2004), a ovaj je spoj detektiran u obje godine istraživanja iako u 2019. godini bez značajne razlike među tretmanima i ispod praga osjetljivosti koji iznosi $30 \mu\text{g/L}$ (Noguerol-Pato i sur., 2013). U 2020. godini zabilježene su koncentracije γ -nonalaktona veće od praga osjetljivost u tretmanima M7, M14, M21 i M42 koji ujedno bilježe i veće intenzitete mirisa badem u odnosu na tretman K. Olejar i sur. (2016) utvrđuje kako produljeni kontakt s kožicom pokazuje visoku korelaciju s mirisima otapala, zemlje, orašastih plodova i „suhog“.

Maceracija tijekom fermentacije te produljena poslijefermentacijska maceracija značajno su utjecale na intenzitete mirisa skupine *biljni*. U 2019. godini ova skupina mirisa najviše je zamijećena u tretmanima M14, M21 i M42, a u 2020. godini u tretmanima M7, M21, M14 i M42. Prema Benucci i sur. (2018) i Moyano i sur. (2002), miris u vinu koji podsjeća na bilje i zelenu travu povezan je s alkoholom 1-heksanolom čije su najviše koncentracije

zabilježene u tretmanima M21 i M42 u 2019. godini te M42 u 2020. godini. Drugi autori (Naranjo i sur., 2021) također povezuju prisutnosti C₆-alkohola u vinima s mirisom na "zeleno" i "travnato", te s vegetalnim i herbalnim notama vina (Ayestarán i sur., 2019). Koncentracije 1-heksanola u vinima obje godine istraživanja te u svim tretmanima prelazile su senzorni prag osjetljivosti koji iznosi 1620 µg/L (Noguerol-Pato i sur., 2013) što znači da je ovaj spoj izravno doprinio aromi vina mirisima koji podsjećaju na sveže pokošenu zelenu travu, lišće i bilje.

Intenziteti mirisa *začinskog/aromatičnog bilja* rasli su usporedno s duljinom trajanja maceracije, a najviše vrijednosti su zabilježene u tretmanima fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije, u obje godine istraživanja. U ovoj skupini mirisa detektirani su mirisi vrijeska, lovora, mente, papra, anisa i komorača. Najviše je prevladavao miris mente koji je bio zamijećen u svim tretmanima, a najviši intenziteti zabilježeni su u tretmanima maceracije od 7 do 42 dana u 2019. i 14 do 42 dana u 2020. godini. Prema Robinson i sur. (2011), miris mente u vinu povezan je s koncentracijama eukaliptola, što je djelomično i potvrđeno ovim istraživanjem. U 2019. godini, najviše koncentracije eukaliptola zabilježene su u tretmanima CRIO, M21 i M42, dok u 2020. godini nije utvrđena značajna razlika među tretmanima, iako tretmani maceracije pokazuju više koncentracije od tretmana K. Osim eukaliptola, na miris mente zasigurno ima utjecaj i koncentracija mentola (Vladei, 2020), čije su najveće koncentracije u 2019. godini zabilježene u tretmanu M7.

Unutar skupine *sovinjonski/tiolni* miris, detektirani su mirisi marakuje, grejpfruta, dinje i brnistre (žutilovke), a u obje godine istraživanja najzastupljeniji mirisi su bili oni grejpfruta i dinje. Poznato je kako su hlapljivi tioli, koji nisu analizirani u ovom istraživanju, najviše zasluži na tzv. sovinjonski miris vina, karakterističan za sortu 'Sauvignon bijeli' (Swiegers i sur., 2009). U 2019. godini miris skupine *sovinjonski/tiolni* bio je najviše zastupljen u tretmanima CRIO, M14, M21 i M42, a posebno su se u ovim tretmanima istaknuli mirisi grejpfruta i dinje. U 2020. godini nije bilo značajnijih razlika između tretmana u intenzitetima mirisa *sovinjonski/tiolni*. Moguće da je visoka koncentracija izoamil-acetata koji mirisom nedvojbeno podsjeća na bananu, zabilježena u tretmanu K, dovila do manje izraženih razlika između kontrolnog tretmana i tretmana maceracije u 2020. godini.

Promatrajući razlike između kontrolnog tretmana i tretmana maceracija, nije utvrđen značajan utjecaj maceracije na tzv. *muškatni* miris. Glavni nosioci tipičnog mirisa vina muškatnih kultivara su monoterpeni (Mateo i Jiménez, 2000), čije su najviše koncentracije zabilježene u tretmanima maceracija, osobito onih produljenih poslijefermentacijskih, u odnosu na kontrolni tretman. Pretpostavljena je mogućnost da je kao i u slučaju intenziteta mirisa skupina *cjvjetni* i *voćni* u 2020. godini, došlo do antagonističkog utjecaja fenolnih spojeva na određene monoterpenske alkohole, što je dovelo do slabije izraženih razlika u intenzitetu tzv. muškatnih aroma.

Od ostalih detektiranih mirisa iz skupine *ostalo*, istaknuo se miris meda, čije su najviše koncentracije zabilježene u tretmanu M42 u obje godine istraživanja. Osim meda, zabilježena je i prisutnost mirisa tostiranog kruha, voska, maslaca i crnogorične smole. Sokolowsky i sur. (2015) navode kako je maceracija u trajanju od 8 sati dovela o značajnijeg povećanja intenziteta aroma limuna, breskve, ruže i meda. U svom istraživanju, Lukić i sur. (2019a) alkohol 2-feniletanol osim sa mirisom cvjetni povezuju i s mirisom meda, što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja budući da su najviše koncentracije ovog spoja zabilježene upravo u tretmanima produljenih poslijefermentacijskih maceracija u trajanju od 21 i 42 dana. Miris meda zabilježen je i u istraživanju skupine autora Aleixandre-Tudo i sur. (2015) koji utvrđuju povezanost ove arome sa primjenom maceracije tijekom fermentacije.

Pojedini autori (Morata i sur., 2020) opisuju svježinu vina kao koncept koji obuhvaća percepciju mirisa, zastupljenost voćne arume koja asocira na sortu te percepciju okusa odnosno umjereni sadržaj etanola i visoku kiselost. U obje godine ovog istraživanja nisu utvrđene značajne razlike između tretmana u pogledu *svježine*. Uglavnom su vina proizvedena standardnim postupkom proizvodnje bijelih vina percipirana kao svježija u odnosu na vina proizvedena postupkom maceracije. Za svježinu je u velikoj mjeri odgovorna cvjetna i voćna aroma vina koja potječe uglavnom od acetatnih i etilnih estera ali i kiselost vina (Morata i sur., 2020). U ovom istraživanju, tretman K istaknuo se s najvišim koncentracijama etilnim i acetatnih estera, ali tretmani maceracije ostvarili su više koncentracije monoterpena, također zasluznih za voćne i cvjetne arume. S druge strane, sadržaj ukupne kiselosti (kao vinske) značajno se razlikovao između tretmana u obje godine istraživanja. Pretpostavljena je mogućnost kako je kombinacija voćno-cvjetne arume vina i sadržaja kiselina utjecala na slabije izražene razlike između tretmana u pogledu percepcije *svježine*. Nadalje, utvrđeno je kako maceracija nije značajnije utjecala na percepciju *kiselosti* promatranih vina, što se također može objasniti prethodnom tvrdnjom. Utjecaj maceracije na *tijelo/punoću* i *viskozitet* vina bio je značajan u obje godine istraživanja, što je potvrđeno kroz nekoliko mehanizama. U 2019. godini najviše intenzitete *viskoziteta* ostvarili su tretmani M14 i M42, a u 2020. godini tretmani M7, M14, M21 i M42. U slučaju percepcije *tijela/punoće*, u 2019. godini ističu se tretmani M14 i M42, a 2020. godini tretman M42. Niža koncentracija ukupnih fenola u tretmanu M21 u 2019. godine najvjerojatnije je uzrok slabije percepcije *tijela/punoće* i *viskoziteta* u tom tretmanu 2019. godine, u odnosu na tretmane M14 i M42, u kojima su zabilježene značajno najviše koncentracije ukupnih fenola. Pozitivan utjecaj fenolnih spojeva na percepciju viskoziteta u bijelim vinima utvrđuju Gawel i sur. (2013) dok Olejar i sur. (2016) navode kako je tijelo vina povezano sa njegovim fenolnim sastavom. Percepcija *tijela/punoće* u 2020. godini bila je gotovo proporcionalna s duljinom trajanja maceracije što je u skladu s rezultatima spektrofotometrijske analize

ukupnih fenola (Grafikon 2), dok su se u slučaju *viskoziteta* također istaknuli tretmani maceracije od 7 do 42 dana ali bez značajnih razlika. Slabljenje stanične stjenke tijekom maceracije dovodi do ekstrakcije polisaharida i oligosaharida (Bordiga i sur., 2012) koji mogu imati značajan utjecaj na neka svojstva okusa kao što je „punoća“ (Vidal i sur., 2004), što također odgovara tvrdnji kako je primjena maceracije značajno utjecala na percepciju *tijela/punoće* kao i *viskoziteta*. Nadalje, manoproteini oslobođeni autolizom kvasaca također mogu povoljno utjecati na percepciju tijela vina (Ma i sur., 2014; Vidal i sur., 2004), što se potencijalno odrazilo na tretmane maceracije s obzirom na dulji kontakt s talogom. Prema Yanniotis i sur. (2007), najveći utjecaj na viskozitet vina imaju etanol i suhi ekstrakt. U ovom istraživanju, pozitivan utjecaj volumnog udjela alkohola na percepciju *viskoziteta* nije utvrđen, naprotiv, utvrđena je značajna, visoka negativna korelacija između volumnog udjela alkohola i viskoziteta u 2019. godini (Tablica 15), dok u 2020. godini korelacija gotovo i da nije postojala (Tablica 16).

Novija istraživanja utvrdila su kako etanol i glicerol imaju slab utjecaj na dojam slatkoće suhih vina te kako proteini oslobođeni tijekom autolize kvasaca mogu značajnije doprinijeti dojmu slatkoće (Marchal i sur., 2011). Primjena maceracije značajno je utjecala na percepciju *slatkoće*, što je vidljivo iz rezultata obje godine istraživanja. U 2019. godini, *slatkoća* je najviše bila izražena u tretmanima M14, M21 i M42, a u 2020. godini u tretmanu M42. Na temelju prethodnih istraživanja pretpostavljeno je kako je veći dojam slatkoće koji je zabilježen u tretmanima duljih maceracija posljedica duljeg kontakta s talogom kvasca. Također, značajno veće koncentracije reducirajućih šećera u vinima svih tretmana maceracije moguće su utjecati na veći intenzitet dojma slatkoće u nekim tretmanima. Dobiveni rezultati ovog istraživanja u skladu su s istraživanjem Sokolowsky i sur. (2015) koji također utvrđuju povezanost između produljene maceracije i naglašene percepcije slatkoće.

U svom istraživanju Gawel i sur. (2014) navode kako su na gorčinu bijelih vina najveći utjecaj imali fenolni spojevi. Percepcija *gorčine* je u ovom istraživanju također najveće intenzitete ostvarila u tretmanima maceracije, a pritom se od kontrolnog tretmana značajno razlikuju tretmani M14 i M42 u 2019. godini te M21 i M42 u 2020. godini. Upravo je u spomenutim tretmanima zabilježena značajno najviša koncentracija ukupnih fenola, a povezanost između prisutnosti fenolnih spojeva i osjeta gorčine potvrđuje i visoka korelacija u obje godine istraživanja, $r=0,61$ i $r=0,69$ (Tablice 15 i 16). Pojedini autori (Bavčar i sur., 2011b) također povezuje promjene u okusu bijelog vina uslijed povećanja osjeta gorčine sa povećanim sadržajem fenolnih spojeva. Najvažniju ulogu u osjetu gorčine imaju flavan-3-oli. Kako navode Kennedy i sur. (2006), flavan-3-oli iz sjemenke povezuju se s osjetom gorčine u vinima, dok su flavan-3-oli iz kožice povezani s osjetom astringencije. Unatoč tome što uglavnom nije utvrđena značajna razlika između tretmana fermentacijske i

postfermentacijske maceracije u intenzitetu gorčine, u obje godine istraživanja u tretmanima poslijefermentacijske maceracije, M21 ili M42, osjet gorčine bio je snažnije percipiran. Ovakvi rezultati ukazuju na to kako je produljeno trajanje maceracije nakon završene fermentacije utjecalo na oslobađanje spojeva iz sjemenke koji imaju najveći utjecaj na gorčinu vina.

Iako Gawel i sur. (2014) navode kako na percepciju astringentnosti više utječe vrijednost pH, a manje fenolni spojevi, prema rezultatima ovog istraživanja razvidno je kako pH-vrijednost vina nije imala značajan utjecaj na percepciju *astringentnosti*. Prema Kennedy i sur. (2006) monomerni flavan-3-oli kao što su (+)-catehin i (-)-epikatehin uglavnom su odgovorni za gorčinu vina, a mogu biti povezani i s astringencijom. Navedeno je u skladu s rezultatima ovog istraživanja budući da su najviše koncentracije (+)-catehina i (-)-epikatehina u obje godine istraživanja zabilježene u tretmanima maceracije, posebice produljene poslijefermentacijske u slučaju (-)-epikatehina. Visoko molekularni flavanoli koji nisu analizirani u ovom istraživanju najvjerojatnije su imali najveći utjecaj na *astringentnost* vina kako i navode Kennedy i sur. (2006). Viši intenzitet astringencije u korelaciji je s povećanjem stupnja polimeziracije - DP (engl. *Degree of polymerisation*) i galoilacije (Hanlin i sur., 2011). Nadalje, osim flavan-3-ola, na astringentnost te u manjoj mjeri gorčinu vina utječu i neke fenolne kiseline poput galne i protokatehinske (Ferrer-Gallego i sur., 2014), što odgovara i rezultatima ovog istraživanja. Iznimka je vidljiva u slučaju *astringentnosti* u 2019. godini na koju fenolni spojevi nisu imali značajan utjecaj unatoč tome što je vidljiva tendencija rasta intenziteta *astringentnosti* s duljim maceracijama. Kako prethodno utvrđuju Sokolowsky i sur. (2015), dojam *astringencije* i *gorčine* u vinima zahtjevno je odrediti ali i definirati budući da konzumenti kojima odgovara određena razina gorčine i astringencije vino neće opisati kao gorko već kao vino s „karakterom“ ili „dugim *aftertaste-om*“.

Percepcija *zastupljenosti tanina* najviše je intenzitete postigla u fermentacijskim i produljenim poslijefermentacijskim tretmanima maceracije kao posljedica oslobađanja veće koncentracije fenolnih spojeva u ovim tretmanima. Budući da su osjet gorčine i naglašene astringentnosti u bijelim vinima uglavnom nepoželjna svojstva, važno je naglasiti kako su intenziteti ovih svojstava bili relativno niski u svim tretmanima obje godine istraživanja (Tablica 13 i 14) zbog čega se nisu negativno odrazili na ukupni senzorni doživljaj vina. Navedeno potvrđuju i intenziteti *kvalitete (zreli/mek) tanina* koji najviše vrijednosti postižu u tretmanima M14, M21 i M42 u 2019. godini te M21 i M42 u 2020. godini. Ovakvi rezultati ukazuju na to kako zamijećena astringentnost u vinima nije ona „gruba“ (engl. *coarse*) ili „suha“ (engl. *dry*) već „baršunasta“ (engl. *velvety*) ili „svilenkasta“ (engl. *silky*) (Tu i sur., 2022). Intenzitet astringencije u vinu u korelaciji je sa ukupnim afinitetom vezivanja svake pojedine molekule tanina, što ovisi o koncentraciji i karakteristikama kemijske strukture tanina, a u konačnici određuje razliku u doživljaju astringentnosti kao pozitivnog ili

negativnog svojstva (Ma i sur., 2014). Nadalje, naglašenija *gorčina* i *astringencija* vina nekih tretmana nije se negativno odrazila na dojmove *kakvoće* i *intenziteta aftertaste-a*, već suprotno, najviše su se istaknuli tretmani M14, M21 i M42, a u 2020. godini ističe se i tretman CRIO.

Sortna tipičnost je koncept koji se temelji na pretpostavci da se kombinacija senzornih svojstava vina može pripisati njegovom podrijetlu, što omogućava prepoznavanje i identifikaciju pojedinog uzorka vina odnosno o njegovom sortnom podrijetlu te ga je na taj način moguće razlikovati od vina ostalih sorata (Cadot i su., 2010; Lukić i su., 2019b). Promatraljući *Svojstva tipičnosti* dobivenih vina, razlike između tretmana bile su izraženije u 2019. u odnosu na 2020. godinu. U 2019. godini tretman M14 istaknuo se s najvišim intenzitetima za *opći dojam tipičnosti*, što je najvjerojatnije posljedica bogate voćno-cvjetne arome sa nešto nižim intenzitetima *orašastih* mirisa i mirisa *suhog/prosušenog voća*, te visokim sadržajem fenolnih spojeva koji se nisu negativno odrazili na svojstva okusa. Voćno-cvjetnu aromu vina 'Malvazija istarska' prethodno su opisali i drugi autori (Kovačević i sur., 2003; Lukić i sur., 2008; Radeka i sur., 2008). U 2020. godini nije bilo značajnijih razlika između tretmana u pogledu tipičnosti, što ukazuje na činjenicu kako je primjena maceracije pozitivno utjecala na očuvanje sortne tipičnosti vina, neovisno o razlikama u aromatskom i fenolnom profilu između pojedinih tretmana. *Ukupan dojam vina* bio je najviši u tretmanu M21 i M42 u 2019. godini, a u 2020. godini svi tretmani maceracije postigli su visoke ocjene ukupnog dojma te su se značajno razlikovali od kontrolnog tretmana, što je u skladu s rezultatima dobivenim metodom 100 bodova (Grafikon 5).

6. ZAKLJUČCI

Na temelju podataka dobivenih dvogodišnjim istraživanjem primjene različitih tretmana maceracije u proizvodnji vina sorte 'Malvazija istarska', moguće je zaključiti sljedeće:

- Primjena maceracije, neovisno o duljini trajanja značajno je utjecala na povećanje koncentracije ukupnih fenola te većine pojedinačnih fenolnih spojeva i njihovih grupa u odnosu na kontrolni tretman, a pritom se najviše istaknuo tretman produljene poslijefermentacijske maceracije masulja u trajanju od 42 dana (M42), osobito u pogledu koncentracija hidroksibenzojevih kiselina i flavan-3-ola.
- Primjena maceracije, neovisno u duljini trajanja, utjecala je na povećanje koncentracija makroelemenata i mikroelemenata u odnosu na kontrolni tretman dok je koncentracija ukupnih B vitamina bila najviša u tretmanu M42.
- Povećanje duljine maceracije proporcionalno je pratilo i porast antioksidacijske aktivnosti, kao posljedica viših koncentracija bioaktivnih spojeva vina, pri čemu se najviše istaknuo tretman M42.
- Primjena maceracije utjecala je na hlapljive spojeve arome vina na način da je dovela do povećanja koncentracija monoterpenskih alkohola, linalola, citronelola i α -terpineola, zatim alkohola 2-feniletanola i C₆-alkohola 1-heksanola te estera etil-laktata, dietil-sukcinata i izoamil-laktata iz skupine ostali esteri. Povećanje koncentracije navedenih spojeva u odnosu na kontrolni tretman osobito se istaknulo primjenom produljenje poslijefermentacijske maceracije u trajanju od 21 i 42 dana (M21 i M42), a zabilježeno je i povećanje koncentracije norizoprenoida u svim tretmanima maceracije jedne godine istraživanja.
- Primjena pretfermentacijske maceracije (CRIO) najviše je utjecala na povećanje koncentracije geraniola u odnosu na ostale tretmane. Ovaj pretfermentacijski postupak utjecao je i na manje izraženo smanjenje koncentracija masnih kiselina te etilnih i acetatnih estera u odnosu na ostale tretmane maceracije, a u usporedbi s kontrolnim tretmanom gdje su zabilježene najviše koncentracije ovih skupina spojeva.
- Osim u pogledu voćnosti i cvjetnosti, po čemu se nisu razlikovala od kontrolnog tretmana, senzorne karakteristike vina proizvedenih primjenom maceracije masulja najbolje su opisali mirisi suhog/prosušenog i orašastog voća, bilja i začinskog bilja te sovinjonski/tiolni mirisi. Ovi su mirisi najviše zamijećeni u tretmanu produljene poslijefermentacijske maceracije u trajanju od 42 dana, iako se njihovi intenziteti nisu značajno razlikovali između tretmana fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije.

- Primjena maceracije utjecala je na snažniji doživljaj gorčine i astringencije u vinima tretmana maceracije različitih duljina trajanja pri 16°C što se nije negativno odrazilo dojam kvalitete i zastupljenosti tanina u ovim vinima. Primjena fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije također se istaknula u pogledu intenziteta i kakvoće *aftertaste-a* te tijela odnosno punoće okusa. Slabije izražena gorčina i astringencija, a snažnije naglašena cvjetnost prevladavala je u vinu tretmana dvodnevne pretfermentacijske maceracije masulja na temperaturi od 8 °C (CARIO).

Rezultati dobiveni ovim istraživanjem doprinijeli su novim informacijama o utjecaju pre fermentacijske, fermentacijske i produljene poslijefermentacijske maceracije na kemijska i senzorna svojstva bijelih vina. Uvidom u promjene u koncentracijama pojedinih spojeva i njihovih grupa te njihovim međusobnim interakcijama ovisno o primijenjenom postupku maceracije, omogućeno je izdvajanje vina istaknutih antioksidacijskih, bioaktivnih i senzornih svojstava uz maksimalno očuvanje sortnih karakteristika.

7. POPIS LITERATURE

Agencija za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju, APPRR. (2023). Podaci iz Vinogradarskog registra za 2023. godinu; Dostupno na: <https://www.aprrr.hr/registri/>; [Pristupljeno 20.12.2023.]

Alexandre-Tudo J.L., du Toit W. (2018). Cold maceration application in red wine production and its effects on phenolic compounds: A review. *LWT* 95: 200–208. doi:10.1016/j.lwt.2018.04.096

Alexandre-Tudo J.L., Weightman C., Panzeri V., Nieuwoudt H.H., du Toit W.J. (2015). Effect of skin contact before and during alcoholic fermentation on the chemical and sensory profile of South African Chenin blanc white wines. *South African Journal of Enology and Viticulture* 36 (3): 366–377

Allen M.S., Lacey M.J. (1998). Methoxypyrazines of Grapes and Wines. U: Chemistry of Wine Flavor, ACS Symposium Series, American Chemical Society, str. 31–38. doi:10.1021/bk-1998-0714.ch003

Alti-Palacios L., Martínez J., Teixeira J.A.C., Câmara J.S., Perestrelo R. (2023). Influence of Cold Pre-Fermentation Maceration on the Volatilomic Pattern and Aroma of White Wines. *Foods* 12 (6): 1135. doi:10.3390/foods12061135

Ancín-Azpilicueta C., González-Marco A., Jiménez-Moreno N. (2009). Evolution of esters in aged Chardonnay wines obtained with different vinification methods. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89 (14): 2446–2451. doi:10.1002/jsfa.3744

Andrés-Lacueva C., Mattivi F., Tonon D. (1998). Determination of riboflavin, flavin mononucleotide and flavin–adenine dinucleotide in wine and other beverages by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 823 (1): 355–363. doi:10.1016/S0021-9673(98)00585-8

Angiolillo L., Nobile M.A.D., Conte A. (2015). The extraction of bioactive compounds from food residues using microwaves. *Current Opinion in Food Science Complete* (5): 93–98. doi:10.1016/j.cofs.2015.10.001

Antalick G., Perello M.-C., Revel G. de. (2014). Esters in Wines: New Insight through the Establishment of a Database of French Wines. *Am J Enol Vitic* 65 (3): 293–304. doi:10.5344/ajev.2014.13133

Antoniolli A., Fontana A.R., Piccoli P., Bottini R. (2015). Characterization of polyphenols and evaluation of antioxidant capacity in grape pomace of the cv. Malbec. *Food Chemistry* 178: 172–178. doi:10.1016/j.foodchem.2015.01.082

Arenas I., Ribeiro M., Filipe-Ribeiro L., Vilamarim R., Costa E., Siopa J., Cosme F., Nunes F.M. (2021). Effect of Pre-Fermentative Maceration and Fining Agents on Protein Stability, Macromolecular, and Phenolic Composition of Albariño White Wines: Comparative Efficiency of Chitosan, k-Carrageenan and Bentonite as Heat Stabilisers. *Foods* 10 (3): 608. doi:10.3390/foods10030608

Aresta A., Cotugno P., De Vietro N., Massari F., Zambonin C. (2020). Determination of Polyphenols and Vitamins in Wine-Making by-Products by Supercritical Fluid Extraction (SFE). *Analytical Letters* 53 (16): 2585–2595. doi:10.1080/00032719.2020.1749846

Ayestarán B., Martínez-Lapuente L., Guadalupe Z., Canals C., Adell E., Vilanova M. (2019). Effect of the winemaking process on the volatile composition and aromatic profile of

- Tempranillo Blanco wines. Food Chemistry 276: 187–194. doi:10.1016/j.foodchem.2018.10.013
- Baiano A., Terracone C., Longobardi F., Ventrella A., Agostiano A., Del Nobile M.A. (2012). Effects of different vinification technologies on physical and chemical characteristics of Sauvignon blanc wines. Food Chem 135 (4): 2694–2701. doi:10.1016/j.foodchem.2012.07.075
- Banović M., Kirin J., Kovačević Ganić K. (2009). Influence of Vintage on Cu, Fe, Zn and Pb Content in Some Croatian Red Wines. Czech Journal of Food Sciences 27: S401–S403
- Baron M., Prusova B., Tomaskova L., Kumsta M., Sochor J. (2017). Terpene content of wine from the aromatic grape variety 'Irsai Oliver' (*Vitis vinifera* L.) depends on maceration time. Open Life Sciences 12 (1): 42–50. doi:10.1515/biol-2017-0005
- Baumes R. (2009). Wine Aroma Precursors. U: Wine Chemistry and Biochemistry (Moreno-Arribas M.V., Polo M.C., eds), Springer, New York, NY, str. 251–274. doi:10.1007/978-0-387-74118-5_14
- Bavaresco L., Mattivi F., De Rosso M., Flamini R. (2012). Effects of elicitors, viticultural factors, and enological practices on resveratrol and stilbenes in grapevine and wine. Mini Rev Med Chem 12 (13): 1366–1381. doi:10.2174/13895575112091366
- Bavčar D., Baša Česnik H., Čuš F., Vanzo A., Gašperlin L., Košmerl T. (2011a). Impact of Alternative Skin Contact Procedures on the Aroma Composition of White Wine. South African Journal of Enology and Viticulture 32 (2): 190–203. doi:10.21548/32-2-1379
- Bavčar D., Baša Česnik H., Čuš F., Košmerl T. (2011b). The influence of skin contact during alcoholic fermentation on the aroma composition of Ribolla Gialla and Malvasia Istriana *Vitis vinifera* (L.) grape wines. International Journal of Food Science & Technology 46 (9): 1801–1808. doi:10.1111/j.1365-2621.2011.02679.x
- Belda I., Ruiz J., Esteban-Fernández A., Navascués E., Marquina D., Santos A., Moreno-Arribas M.V. (2017). Microbial Contribution to Wine Aroma and Its Intended Use for Wine Quality Improvement. Molecules 22 (2): 189. doi:10.3390/molecules22020189
- Bene Z., Kállay M. (2019). Polyphenol contents of skin-contact fermented white wines. Acta Alimentaria 48 (4): 515–524. doi:10.1556/066.2019.48.4.13
- Benucci I., Luziatelli F., Cerretti M., Liburdi K., Nardi T., Vagnoli P., Ruzzi M., Esti M. (2018). Pre-fermentative cold maceration in the presence of non-Saccharomyces strains: effect on fermentation behaviour and volatile composition of a red wine. Australian Journal of Grape and Wine Research 24 (2): 267–274. doi:10.1111/ajgw.12326
- Benzie I.F.F., Strain J.J. (1996). The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay. Analytical Biochemistry 239 (1): 70–76. doi:10.1006/abio.1996.0292
- Bica A., Sánchez R., Todolí J.-L. (2020). Evolution of the Multielemental Content along the Red Wine Production Process from Tempranillo and Grenache Grape Varieties. Molecules 25 (13): 2961. doi:10.3390/molecules25132961
- Bigard A., Romieu C., Sire Y., Torregrosa L. (2020). *Vitis vinifera* L. Diversity for Cations and Acidity Is Suitable for Breeding Fruits Coping With Climate Warming. Front Plant Sci 11: 01175. doi:10.3389/fpls.2020.01175
- Bimpilas A., Tsimogiannis D., Balta-Brouma K., Lympertopoulou T., Oreopoulou V. (2015). Evolution of phenolic compounds and metal content of wine during alcoholic

- fermentation and storage. Food Chemistry 178: 164–171. doi:10.1016/j.foodchem.2015.01.090
- Bora F.-D., Rîpanu O., Donici A., Bunea C.-I., Pop N., Lung M., Popescu D. (2016). Influence of micro-, macroelements and heavy metals on wine quality. Annals Food Science and Technology 2016 17: 1–10
- Bordiga M., Travaglia F., Meyrand M., German J.B., Lebrilla C.B., Coïsson J.D., Arlorio M., Barile D. (2012). Identification and Characterization of Complex Bioactive Oligosaccharides in White and Red Wine by a Combination of Mass Spectrometry and Gas Chromatography. Journal of Agricultural and Food Chemistry 60 (14): 3700. doi:10.1021/jf204885s
- Bradshaw M.P., Barril C., Clark A.C., Prenzler P.D., Scollary G.R. (2011). Ascorbic Acid: A Review of its Chemistry and Reactivity in Relation to a Wine Environment. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 51 (6): 479–498. doi:10.1080/10408391003690559
- Buiarelli F., Cocciali F., Jasionowska R., Merolle M., Terracciano A. (2007). Analysis of some stilbenes in Italian wines by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Rapid Comm Mass Spectrometry 21 (18): 2955–2964. doi:10.1002/rcm.3174
- Buican B.-C., Colibaba L.C., Luchian C.E., Kallithraka S., Cotea V.V. (2023). “Orange” Wine—The Resurgence of an Ancient Winemaking Technique: A Review. Agriculture 13 (9): 1750. doi:10.3390/agriculture13091750
- Burns J., Gardner P.T., O’Neil J., Crawford S., Morecroft I., McPhail D.B., Lister C., Matthews D., MacLean M.R., Lean M.E., Duthie G.G., Crozier A. (2000). Relationship among antioxidant activity, vasodilation capacity, and phenolic content of red wines. J Agric Food Chem 48 (2): 220–230. doi:10.1021/jf9909757
- Cabaroglu T., Canbas A., Baumes R., Bayonove C., Lepoutre J. p., Günata Z. (1997). Aroma Composition of a White Wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir as Affected by Skin Contact. Journal of Food Science 62 (4): 680–683. doi:10.1111/j.1365-2621.1997.tb15434.x
- Cabello-Pasini A., Macías-Carranza V., Siqueiros-Valencia A., Huerta-Díaz M.Á. (2013). Concentrations of Calcium, Magnesium, Potassium, and Sodium in Wines from Mexico. Am J Enol Vitic 64 (2): 280–284. doi:10.5344/ajev.2012.12080
- Cadot Y., Caillé S., Samson A., Barbeau G., Cheynier V. (2010). Sensory dimension of wine typicality related to a terroir by Quantitative Descriptive Analysis, Just About Right analysis and typicality assessment. Analytica Chimica Acta 660 (1–2): 53–62. doi:10.1016/j.aca.2009.10.006
- Cai J., Zhu B.-Q., Wang Y.-H., Lu L., Lan Y.-B., Reeves M.J., Duan C.-Q. (2014). Influence of pre-fermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters. Food Chemistry 154: 217–229. doi:10.1016/j.foodchem.2014.01.003
- Callejón R.M., Margulies B., Hirson G.D., Ebeler S.E. (2012). Dynamic Changes in Volatile Compounds during Fermentation of Cabernet Sauvignon Grapes with and without Skins. Am J Enol Vitic 63 (3): 301–312. doi:10.5344/ajev.2012.12009
- Cantos E., Espín J.C., Fernández M.J., Oliva J., Tomás-Barberán F.A. (2003). Postharvest UV-C-Irradiated Grapes as a Potential Source for Producing Stilbene-Enriched Red Wines. J Agric Food Chem 51 (5): 1208–1214. doi:10.1021/jf020939z

- Cao G., Alessio H.M., Cutler R.G. (1993). Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. *Free Radical Biology and Medicine* 14 (3): 303–311. doi:10.1016/0891-5849(93)90027-R
- Carbone K., Fiordiponti L. (2016). Colour Evaluation, Bioactive Compound Content, Phenolic Acid Profiles and in Vitro Biological Activity of Passerina del Frusinate White Wines: Influence of Pre-Fermentative Skin Contact Times. *Molecules* 21 (7): 960. doi:10.3390/molecules21070960
- Casassa L.F., Beaver C.W., Mireles M., Larsen R.C., Hopfer H., Heymann H., Harbertson J.F. (2013a). Influence of Fruit Maturity, Maceration Length, and Ethanol Amount on Chemical and Sensory Properties of Merlot Wines. *Am J Enol Vitic* 64 (4): 437–449. doi:10.5344/ajev.2013.13059
- Casassa L.F., Beaver C.W., Mireles M.S., Harbertson J.F. (2013b). Effect of extended maceration and ethanol concentration on the extraction and evolution of phenolics, colour components and sensory attributes of Merlot wines: Extended maceration and ethanol concentration. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 19 (1): 25–39. doi:10.1111/ajgw.12009
- Casassa L.F., Bolcato E.A., Sari S.E., Barda N. (2021). Effects of maceration length after pre-fermentative cold soak: Detailed chromatic, phenolic and sensory composition of cabernet sauvignon, malbec and merlot wines. *Journal of Food Composition and Analysis* 104: 104168. doi:10.1016/j.jfca.2021.104168
- Casassa L.F., Harbertson J.F. (2014). Extraction, Evolution, and Sensory Impact of Phenolic Compounds During Red Wine Maceration. *Annual Review of Food Science and Technology* 5 (1): 83–109. doi:10.1146/annurev-food-030713-092438
- Cheynier V., Sarni-Manchado P. (2010). 2 - Wine taste and mouthfeel. U: *Managing Wine Quality*, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition (Reynolds A.G., ed), Woodhead Publishing, str. 29–72. doi:10.1533/9781845699284.1.30
- Cojocaru G.A., Antoce A.O. (2019). Effect of certain treatments to prevent or partially reverse the pinking phenomenon in susceptible white wines. *BIO Web Conf* 15: 02003. doi:10.1051/bioconf/20191502003
- Combs G.F., McClung J.P. (2017). General Properties of Vitamins. U: *The Vitamins*, Elsevier, str. 33–58. doi:10.1016/B978-0-12-802965-7.00003-4
- Comuzzo P., Battistutta F. (2019). Chapter 2 - Acidification and pH Control in Red Wines. U: *Red Wine Technology* (Morata A., ed), Academic Press, str. 17–34. doi:10.1016/B978-0-12-814399-5.00002-5
- Corona O., Bambina P., De Filippi D., Cinquanta L. (2021). Influence of pre-fermentative addition of aqueous solution tannins extracted from oak wood (*Quercus petraea*) on the composition of Grillo wines. *Eur Food Res Technol* 247 (7): 1595–1608. doi:10.1007/s00217-020-03668-9
- Cox R.J., Eitenmiller R.R., Powers J.J. (1977). Mineral content of some California wines. *J Food Science* 42 (3): 849–850. doi:10.1111/j.1365-2621.1977.tb12620.x
- Crespo García J., Romero V., García M., Arroyo T., Cabellos J.M. (2021). Influence of Skin-Contact Treatment on Aroma Profile of Malvasia Aromatica Wines in D.O. “Vinos de Madrid”. doi:10.5772/intechopen.99216
- Crettenand J. (1999). Tasting cards in international wine competitions (Special issue: Wine tasting). *International des Sciences de la Vigne du Vin*. 99–106

- Crupi P., Pichierri A., Basile T., Antonacci D. (2013). Postharvest stilbenes and flavonoids enrichment of table grape cv Redglobe (*Vitis vinifera L.*) as affected by interactive UV-C exposure and storage conditions. *Food Chemistry* 141 (2): 802–808. doi:10.1016/j.foodchem.2013.03.055
- Ćurko N., Kovačević Ganić K., Gracin L., Đapić M., Jourdes M., Teissedre P.L. (2014). Characterization of seed and skin polyphenolic extracts of two red grape cultivars grown in Croatia and their sensory perception in a wine model medium. *Food Chemistry* 145: 15–22. doi:10.1016/j.foodchem.2013.07.131
- Darias-Martín J.J., Rodríguez O., Díaz E., Lamuela-Raventós R.M. (2000). Effect of skin contact on the antioxidant phenolics in white wine. *Food Chemistry* 71 (4): 483–487. doi:10.1016/S0308-8146(00)00177-1
- Delač Salopek D., Horvat I., Hranilović A., Plavša T., Radeka S., Pasković I., Lukić I. (2022). Diversity of Volatile Aroma Compound Composition Produced by Non-Saccharomyces Yeasts in the Early Phase of Grape Must Fermentation. *Foods* 11 (19): 3088. doi:10.3390/foods11193088
- Di Lecce G., Boselli E., D'Ignazi G., Frega N.G. (2013). Evolution of phenolics and glutathione in Verdicchio wine obtained with maceration under reductive conditions. *LWT - Food Science and Technology* 53 (1): 54–60. doi:10.1016/j.lwt.2013.03.006
- Di Lorenzo C., Badea M., Colombo F., Orgiu F., Frigerio G., Pastor R.F., Restani P. (2017). Antioxidant activity of wine assessed by different *in vitro* methods. *BIO Web Conf* 9: 04008. doi:10.1051/bioconf/20170904008
- Du Toit W.J., Marais J., Pretorius I.S., Toit M. du. (2006). Oxygen in Must and Wine: A review. *South African Journal of Enology and Viticulture* 27 (1): 76–94. doi:10.21548/27-1-1610
- Dutra M. da C.P., Rodrigues L.L., de Oliveira D., Pereira G.E., Lima M. dos S. (2018). Integrated analyses of phenolic compounds and minerals of Brazilian organic and conventional grape juices and wines: Validation of a method for determination of Cu, Fe and Mn. *Food Chemistry* 269: 157–165. doi:10.1016/j.foodchem.2018.07.014
- Đurđić S., Pantelić M., Trifković J., Vukojević V., Natić M., Tešić Ž., Mutić J. (2017). Elemental composition as a tool for the assessment of type, seasonal variability, and geographical origin of wine and its contribution to daily elemental intake. *RSC Adv* 7 (4): 2151–2162. doi:10.1039/C6RA25105F
- Evers M.S., Ramousse L., Morge C., Sparrow C., Gobert A., Roullier-Gall C., Alexandre H. (2023). To be or not to be required: Yeast vitaminic requirements in winemaking. *Food Microbiology* 115: 104330. doi:10.1016/j.fm.2023.104330
- Evers M.S., Roullier-Gall C., Morge C., Sparrow C., Gobert A., Alexandre H. (2021). Vitamins in wine: Which, what for, and how much? *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 20 (3): 2991–3035. doi:10.1111/1541-4337.12743
- Fermo P., Comite V., Sredojević M., Ćirić I., Gašić U., Mutić J., Baošić R., Tešić Ž. (2021). Elemental Analysis and Phenolic Profiles of Selected Italian Wines. *Foods* 10 (1): 158. doi:10.3390/foods10010158
- Fernández-Pachón M.S., Villaño D., García-Parrilla M.C., Troncoso A.M. (2004). Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *Analytica Chimica Acta*, Prezetiрано на 3. Symposium In Vino Analytica Scientia Aveiro, Portugal, 10.-12.07. 2003., 513 (1): 113–118. doi:10.1016/j.aca.2004.02.028
- Ferreira B., Hory C., Bard M.H., Taisant C., Olsson A., Le Fur Y. (1995). Effects of skin contact and settling on the level of the C18:2, C18:3 fatty acids and C6 compounds in

- burgundy chardonnay musts and wines. *Food Quality and Preference* 6 (1): 35–41. doi:10.1016/0950-3293(94)P4210-W
- Ferreira V., López R., Cacho J.F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80 (11): 1659–1667. doi:10.1002/1097-0010(20000901)80:11<1659::AID-JSFA693>3.0.CO;2-6
- Ferrer-Gallego R., Hernández-Hierro J.M., Rivas-Gonzalo J.C., Escribano-Bailón M.T. (2014). Sensory evaluation of bitterness and astringency sub-qualities of wine phenolic compounds: synergistic effect and modulation by aromas. *Food Research International* 62: 1100–1107. doi:10.1016/j.foodres.2014.05.049
- Ferron P.D., Thibon C., Shinkaruk S., Darriet P., Allamy L., Pons A. (2020). Aromatic Potential of Bordeaux Grape Cultivars: Identification and Assays on 4-Oxononanoic Acid, a γ -Nonalactone Precursor. *J Agric Food Chem* 68 (47): 13344–13352. doi:10.1021/acs.jafc.0c04171
- Flamini R., Mattivi F., Rosso M.D., Arapitsas P., Bavaresco L. (2013). Advanced Knowledge of Three Important Classes of Grape Phenolics: Anthocyanins, Stilbenes and Flavonols. *International Journal of Molecular Sciences* 14 (10): 19651–19669. doi:10.3390/ijms141019651
- Francesca N., Romano R., Sannino C., Le Grottaglie L., Settanni L., Moschetti G. (2014). Evolution of microbiological and chemical parameters during red wine making with extended post-fermentation maceration. *Int J Food Microbiol* 171: 84–93. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2013.11.008
- Galgano F., Favati F., Caruso M., Scarpa T., Palma A. (2008). Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT - Food Science and Technology* 41 (10): 1808–1815. doi:10.1016/j.lwt.2008.01.015
- Gambuti A., Strollo D., Ugliano M., Lecce L., Moio L. (2004). *trans*-Resveratrol, Quercetin, (+)-Catechin, and (-)-Epicatechin Content in South Italian Monovarietal Wines: Relationship with Maceration Time and Marc Pressing during Winemaking. *J Agric Food Chem* 52 (18): 5747–5751. doi:10.1021/jf0354895
- Garrido J., Borges F. (2011). Wine and grape polyphenols—A chemical perspective. *Food Research International - Food Res Int* 44: 3134–3148. doi:10.1016/j.foodres.2011.08.010
- Garrido-Bañuelos G., Buica A., Kuhlman B., Schückel J., Zietsman A.J.J., Willats W.G.T., Moore J.P., du Toit W.J. (2021). Untangling the impact of red wine maceration times on wine ageing. A multidisciplinary approach focusing on extended maceration in Shiraz wines. *Food Research International* 150: 110697. doi:10.1016/j.foodres.2021.110697
- Gawel R., Day M., Van Sluyter S.C., Holt H., Waters E.J., Smith P.A. (2014). White Wine Taste and Mouthfeel As Affected by Juice Extraction and Processing. *J Agric Food Chem* 62 (41): 10008–10014. doi:10.1021/jf503082v
- Gawel R., Sluyter S.C.V., Smith P.A., Waters E.J. (2013). Effect of pH and Alcohol on Perception of Phenolic Character in White Wine. *Am J Enol Vitic* 64 (4): 425–429. doi:10.5344/ajev.2013.13016
- Gawel R., Sluyter S.V., Waters E.J. (2007). The effects of ethanol and glycerol on the body and other sensory characteristics of Riesling wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 13 (1): 38–45. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2007.tb00070.x>

- Genovese A., Gambuti A., Piombino P., Moio L. (2007). Sensory properties and aroma compounds of sweet Fiano wine. *Food Chemistry* 103: 1228–1236. doi:10.1016/j.foodchem.2006.10.027
- Gharibzahedi S.M.T., Jafari S.M. (2017). The importance of minerals in human nutrition: Bioavailability, food fortification, processing effects and nanoencapsulation. *Trends in Food Science & Technology* 62: 119–132. doi:10.1016/j.tifs.2017.02.017
- Giriboni P.P., Xavier A., Roque V., Vargas G., Souza F., Costa V.B. (2016). Physical and chemical analyzis of chardonnay wine with different periods of skin contact. *BIO Web Conf* 7: 02021. doi:10.1051/bioconf/20160702021
- Gómez García-Carpintero E., Gómez Gallego M.A., Sánchez-Palomo E., González Viñas M.A. (2012). Impact of alternative technique to ageing using oak chips in alcoholic or in malolactic fermentation on volatile and sensory composition of red wines. *Food Chemistry* 134 (2): 851–863. doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.194
- Gómez-Míguez M.J., Gómez-Míguez M., Vicario I.M., Heredia F.J. (2007a). Assessment of colour and aroma in white wines vinifications: Effects of grape maturity and soil type. *Journal of Food Engineering* 79 (3): 758–764. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.02.038
- Gómez-Míguez M.J., González-Miret M.L., Hernanz D., Fernández M.A., Vicario I.M., Heredia F.J. (2007b). Effects of prefermentative skin contact conditions on colour and phenolic content of white wines. *Journal of Food Engineering* 78 (1): 238–245. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.09.021
- Gonçalves J., Silva C.L., Castilho P.C., Câmara J.S. (2013). An attractive, sensitive and high-throughput strategy based on microextraction by packed sorbent followed by UHPLC-PDA analysis for quantification of hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids in wines. *Microchemical Journal* 106: 129–138. doi:10.1016/j.microc.2012.05.037
- González-Barreiro C., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J. (2015). Wine Aroma Compounds in Grapes: A Critical Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 55 (2): 202–218. doi:10.1080/10408398.2011.650336
- González-Manzano S., Rivas-Gonzalo J.C., Santos-Buelga C. (2004). Extraction of flavan-3-ols from grape seed and skin into wine using simulated maceration. *Analytica Chimica Acta, Papers presented at the 3rd Symposium In Vino Analytica Scientia Aveiro, Portugal, 10-12 July 2003* 513 (1): 283–289. doi:10.1016/j.aca.2003.10.019
- Grindlay G., Mora J., Gras L., de Loos-Vollebregt M.T.C. (2011). Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications. *Analytica Chimica Acta* 691 (1): 18–32. doi:10.1016/j.aca.2011.02.050
- Guerrero R.F., Puertas B., Fernández M.I., Piñeiro Z., Cantos-Villar E. (2010). UVC-treated skin-contact effect on both white wine quality and resveratrol content. *Food Research International* 43 (8): 2179–2185. doi:10.1016/j.foodres.2010.07.023
- Guerrero R.F., Valls-Fonayet J., Richard T., Cantos-Villar E. (2020). A rapid quantification of stilbene content in wine by ultra-high pressure liquid chromatography – Mass spectrometry. *Food Control* 108: 106821. doi:10.1016/j.foodcont.2019.106821
- Guitart A., Hernández P., Cacho J. (2015). Effects of maceration on the amino acid content of Chardonnay musts and wines. *Vitis: Journal of Grapevine Research*
- Guth H. (1997). Quantitation and Sensory Studies of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *J Agric Food Chem* 45 (8): 3027–3032. doi:10.1021/jf970280a

- Gutiérrez-Escobar R., Aliaño-González M.J., Cantos-Villar E. (2021). Wine Polyphenol Content and Its Influence on Wine Quality and Properties: A Review. *Molecules* 26 (3): 718. doi:10.3390/molecules26030718
- Hall A.P., Brinner L., Amerine M.A., Morgan A.F. (1956). The B Vitamin Content of Grapes, Musts, and Wines. *Journal of Food Science* 21 (3): 362–371. doi:10.1111/j.1365-2621.1956.tb16932.x
- Hanlin R.L., Kelm M.A., Wilkinson K.L., Downey M.O. (2011). Detailed Characterization of Proanthocyanidins in Skin, Seeds, and Wine of Shiraz and Cabernet Sauvignon Wine Grapes (*Vitis vinifera*). *J Agric Food Chem* 59 (24): 13265–13276. doi:10.1021/jf203466u
- Heleno S.A., Ferreira I.C.F.R., Esteves A.P., Ćirić A., Glamočlija J., Martins A., Soković M., Queiroz M.J.R.P. (2013). Antimicrobial and demelanizing activity of Ganoderma lucidum extract, p-hydroxybenzoic and cinnamic acids and their synthetic acetylated glucuronide methyl esters. *Food and Chemical Toxicology* 58: 95–100. doi:10.1016/j.fct.2013.04.025
- Heleno S.A., Martins A., Queiroz M.J.R.P., Ferreira I.C.F.R. (2015). Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review. *Food Chemistry* 173: 501–513. doi:10.1016/j.foodchem.2014.10.057
- Herjavec S. (2019). Vinske sorte grožđa. U: Vinarstvo, Nakladni Zavod Globus; str. 275-276
- Herjavec S., Jeromel A., Prusina T., Maslov L. (2008). Utjecaj hladne maceracije na kemijski sastav vina žilavka. *Journal of Central European Agriculture* 9 (3): 505–510
- Hernanz D., Recamales Á.F., González-Miret M.L., Gómez-Míguez M.J., Vicario I.M., Heredia F.J. (2007). Phenolic composition of white wines with a prefermentative maceration at experimental and industrial scale. *Journal of Food Engineering* 80 (1): 327–335. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.06.006
- Hopfer H., Nelson J., Collins T.S., Heymann H., Ebeler S.E. (2015). The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chemistry* 172: 486–496. doi:10.1016/j.foodchem.2014.09.113
- Horvat I. (2020). Utjecaj bistrenja bentonitom tijekom alkoholne fermentacije na proteinsku stabilnost, arome, fenole i senzorsku kvalitetu vina Malvazije Istarske. Doktorska disertacija. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Laboratorij za tehnologiju i analitiku vina, Zagreb, Hrvatska
- ISO 3591. (1974). ISO 3591:1977: Sensory analysis - Apparatus - Wine-tasting glass. ISO: Global standards for trusted goods and services. Dostupno na: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:3591:ed-1:v1:en> [Pristupljeno 30.10.2020.]
- ISO 8589. (2007). ISO 8589:2007. ISO: Global standards for trusted goods and services. Dostupno na: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/03/63/36385.html> [Pristupljeno 01.11.2021.]
- ISO/IEC 17025. (2017). ISO/IEC 17025:2017. ISO: Global standards for trusted goods and services. Dostupno na: <https://www.iso.org/standard/66912.html> [Pristupljeno 30.06.2023.]
- Ivanova-Petropoulos V., Bogeva E., Stafilov T., Stefova M., Siegmund B., Pabi N., Lankmayr E. (2014). Study of the influence of maceration time and oenological practices on the aroma profile of Vranec wines. *Food Chemistry* 165: 506–514. doi:10.1016/j.foodchem.2014.05.144

- Ivanova-Petropulos V., Durakova S., Ricci A., Parpinello G.P., Versari A. (2016). Extraction and evaluation of natural occurring bioactive compounds and change in antioxidant activity during red winemaking. *J Food Sci Technol* 53 (6): 2634–2643. doi:10.1007/s13197-016-2235-7
- Ivanova-Petropulos V., Hermosín-Gutiérrez I., Boros B., Stefova M., Stafilov T., Vojnoski B., Dörnyei Á., Kilár F. (2015). Phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. *Journal of Food Composition and Analysis* 41: 1–14. doi:10.1016/j.jfca.2015.01.002
- Jackson R.S. (2008a). 7 - Fermentation. U: *Wine Science* (Treće izdanje), Food Science and Technology (Jackson R.S., ed), Academic Press, San Diego, str. 332–417. doi:10.1016/B978-012373646-8.50010-X
- Jackson R.S. (2008b). 12 - Wine and Health. U: *Wine Science* (Treće izdanje), Food Science and Technology (Jackson R.S., ed), Academic Press, San Diego, str. 686–706. doi:10.1016/B978-012373646-8.50015-9
- Jagatić Korenika A.-M., Kozina B., Preiner D., Tomaz I., Volarević J., Jeromel A. (2023). The Effect of Seed Removal and Extraction Time on the Phenolic Profile of Plavac Mali Wine. *Applied Sciences* 13 (9): 5411. doi:10.3390/app13095411
- Jagatić Korenika A.-M., Maslov L., Jakobović S., Palčić I., Jeromel A. (2018). Comparative study of aromatic and polyphenolic profiles of Croatian white wines produced by cold maceration. *Czech Journal of Food Sciences* 36 (6): 459–469. doi:10.17221/448/2017-CJFS
- Jagatić Korenika A.-M., Mihaljević Žulj M., Puhelek I., Plavša T., Jeromel A. (2014). Study of phenolic composition and antioxidant capacity of Croatian macerated white wines. *Mitteilungen Klosterneuburg* 64: 171–180
- Jagatić Korenika A.-M., Tomaz I., Preiner D., Plichta V., Jeromel A. (2021a). Impact of Commercial Yeasts on Phenolic Profile of Plavac Mali Wines from Croatia. *Fermentation* 7 (2): 92. doi:10.3390/fermentation7020092
- Jagatić Korenika A.-M., Tomaz I., Preiner D., Lavric M., Simic B., Jeromel A. (2021b). Influence of *L. thermotolerans* and *S. cerevisiae* Commercial Yeast Sequential Inoculation on Aroma Composition of Red Wines (Cv Trnjak, Babic, Blatina and Frankovka). *FERMENTATION* 7 (1): 4. doi:10.3390/fermentation7010004
- Karataş D., Karataş F. (2015). Elemental Composition of Red Wines in Southeast Turkey. *Czech Journal of Food Sciences* 33 (3): 226–236
- Kennedy J.A. (2008). Grape and wine phenolics: Observations and recent findings. *Ciencia e investigación agraria* 35 (2): 107–120. doi:10.4067/S0718-16202008000200001
- Kennedy J.A., Saucier C., Glories Y. (2006). Grape and Wine Phenolics: History and Perspective. *Am J Enol Vitic* 57 (3): 239–248
- Kocabey N., Yilmaztekin M., Hayaloglu A.A. (2016). Effect of maceration duration on physicochemical characteristics, organic acid, phenolic compounds and antioxidant activity of red wine from *Vitis vinifera* L. Karaoglan. *J Food Sci Technol* 53 (9): 3557–3565. doi:10.1007/s13197-016-2335-4
- Kong W., Zhao Y., Shan L., Xiao X., Guo W. (2008). Thermochemical Studies on the Quantity–Antibacterial Effect Relationship of Four Organic Acids from *Radix Isatidis* on *Escherichia coli* Growth. *Biological & Pharmaceutical Bulletin* 31 (7): 1301–1305. doi:10.1248/bpb.31.1301

- Kovačević K., Staver M., Banović M., Komes D., Gracin L. (2003). Influence of Blending on the Aroma of Malvasia istriana Wine 41 (4): 305–314
- Kovačič G.R., Čuš F., Lešnik M., Pulko B., Valdhuber J., Vršič S. (2016). The impact of copper fungicides on the copper content in organs and wine from a 'Sauvignon Blanc' grapevine. Mitteilungen Klosterneuburg, Rebe und Wein, Obstbau und Früchteverwertung 66 (1): 106–112
- Koyama K., Goto-Yamamoto N., Hashizume K. (2007). Influence of Maceration Temperature in Red Wine Vinification on Extraction of Phenolics from Berry Skins and Seeds of Grape (*Vitis vinifera*). Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry 71 (4): 958–965. doi:10.1271/bbb.60628
- Labuschagne P., Divol B. (2021). Thiamine: a key nutrient for yeasts during wine alcoholic fermentation. Appl Microbiol Biotechnol 105 (3): 953–973. doi:10.1007/s00253-020-11080-2
- Lachman J., Šulc M., Faitová K., Pivec V. (2009). Major factors influencing antioxidant contents and antioxidant activity in grapes and wines. IJWR 1: 101–121. doi:10.2147/IJWR.S4600
- Lambrechts M.G., Pretorius I.S. (2000). Yeast and its Importance to Wine Aroma - A Review. South African Journal of Enology and Viticulture 21 (1): 97–129. doi:10.21548/21-1-3560
- Larcher R., Nicolini G. (2001). Survey of 22 mineral elements in wines from Trentino (Italy) using ICP-OES [inductively coupled plasma - optical emission spectrometry]. Italian Journal of Food Science 13 (2): 233–242
- Lasanta C., Cejudo C., Gómez J., Caro I. (2023). Influence of Prefermentative Cold Maceration on the Chemical and Sensory Properties of Red Wines Produced in Warm Climates. Processes 11 (2): 374. doi:10.3390/pr11020374
- Leder R., Kubanovic V., Petric I., Vahcić N., Banović M. (2015). Chemometric prediction of the geographical origin of Croatian wines through their elemental profiles. Journal of Food and Nutrition Research 54: 229–238
- Liberatore M.T., Pati S., Nobile M.A.D., Notte E.L. (2010). Aroma quality improvement of Chardonnay white wine by fermentation and ageing in barrique on lees. Food Research International 43 (4): 996–1002. doi:10.1016/j.foodres.2010.01.007
- Lisanti M.T., Blaiotta G., Nioi C., Moio L. (2019). Alternative Methods to SO₂ for Microbiological Stabilization of Wine. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 18 (2): 455–479. doi:10.1111/1541-4337.12422
- Lisov N., Petrović A., Čakar U., Jadranin M., Tešević V., Bukarica-Gojković L. (2020). Extraction kinetic of some phenolic compounds during Cabernet Sauvignon alcoholic fermentation and antioxidant properties of derived wines. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 39 (2): 185–196. doi:10.20450/mjcce.2020.2060
- Lloyd N.D.R., Capone D.L., Ugliano M., Taylor D.K., Skouroumounis G.K., Sefton M.A., Elsey G.M. (2011). Formation of Damascenone under both Commercial and Model Fermentation Conditions. J Agric Food Chem 59 (4): 1338–1343. doi:10.1021/jf103741n
- Lodovici M., Guglielmi F., Casalini C., Meoni M., Cheynier V., Dolara P. (2001). Antioxidant and radical scavenging properties in vitro of polyphenolic extracts from red wine. Eur J Nutr 40 (2): 74–77. doi:10.1007/PL00007386
- Lomolino G., Zocca F., Spettoli P., Zanin G., Lante A. (2010). A preliminary study on changes in phenolic content during Bianchetta Trevigiana winemaking. Journal of Food

Composition and Analysis, Horticulture, Biodiversity and Nutrition 23 (6): 575–579.
doi:10.1016/j.jfca.2010.04.001

Lovrić T., Budić-Leto I. (2002). Identification of Phenolic Acids and Changes in their Content during Fermentation and Ageing of White Wines Pošip and Rukatac. Food technology and biotechnology 40 (3): 221–225

Luan Y., Zhang B.-Q., Duan C.-Q., Yan G.-L. (2018). Effects of different pre-fermentation cold maceration time on aroma compounds of *Saccharomyces cerevisiae* co-fermentation with *Hanseniaspora opuntiae* or *Pichia kudriavzevii*. LWT 92: 177–186.
doi:10.1016/j.lwt.2018.02.004

Lukić I., Lotti C., Vrhovsek U. (2017a). Evolution of free and bound volatile aroma compounds and phenols during fermentation of Muscat blanc grape juice with and without skins. Food Chemistry 232: 25–35. doi:10.1016/j.foodchem.2017.03.166

Lukić I., Budić-Leto I., Bubola M., Damijanić K., Staver M. (2017b). Pre-fermentative cold maceration, saignée, and various thermal treatments as options for modulating volatile aroma and phenol profiles of red wine. Food Chemistry 224: 251–261.
doi:10.1016/j.foodchem.2016.12.077

Lukić I., Carlin S., Vrhovsek U. (2020). Comprehensive 2D Gas Chromatography with TOF-MS Detection Confirms the Matchless Discriminatory Power of Monoterpenes and Provides In-Depth Volatile Profile Information for Highly Efficient White Wine Varietal Differentiation. Foods 9 (12): 1787. doi:10.3390/foods9121787

Lukić I., Horvat I. (2017). Differentiation of Commercial PDO Wines Produced in Istria (Croatia) According to Variety and Harvest Year Based on HS-SPME-GC/MS Volatile Aroma Compound Profiling. Food Technol Biotechnol 55 (1): 95–108.
doi:10.17113/ftb.55.01.17.4861

Lukić I., Horvat I., Radeka S., Damijanić K., Staver M. (2019a). Effect of different levels of skin disruption and contact with oxygen during grape processing on phenols, volatile aromas, and sensory characteristics of white wine. Journal of Food Processing and Preservation 43 (7): e13969. doi:<https://doi.org/10.1111/jfstr.13969>

Lukić I., Jedrejčić N., Ganić K.K., Staver M., Peršurić Đ. (2015). Phenolic and Aroma Composition of White Wines Produced by Prolonged Maceration and Maturation in Wooden Barrels. Food Technol Biotechnol 53 (4): 407–418.
doi:10.17113/ftb.53.04.15.4144

Lukić I., Plavša T., Sladonja B., Radeka S., Peršurić Đ. (2008). Aroma Compounds as Markers of Wine Quality in the Case of Malvazija Istarska Young Wine. Journal of Food Quality 31 (6): 717–735. doi:10.1111/j.1745-4557.2008.00230.x

Lukić I., Radeka S., Budic-Leto I., Bubola M., Vrhovšek U. (2019b). Targeted UPLC-QqQ-MS/MS profiling of phenolic compounds for differentiation of monovarietal wines and corroboration of particular varietal typicity concepts. Food Chem 300: 125251.
doi:10.1016/j.foodchem.2019.125251

Lund C.M., Nicolau L., Gardner R.C., Kilmartin P.A. (2009). Effect of polyphenols on the perception of key aroma compounds from Sauvignon Blanc wine. Australian Journal of Grape and Wine Research 15 (1): 18–26. doi:10.1111/j.1755-0238.2008.00028.x

Ma W., Guo A., Zhang Y., Wang H., Liu Y., Li H. (2014). A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. Trends in Food Science & Technology 40 (1): 6–19. doi:10.1016/j.tifs.2014.08.001

- Makris D.P., Psarra E., Kallithraka S., Kefalas P. (2003). The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. *Food Research International* 36 (8): 805–814. doi:10.1016/S0963-9969(03)00075-9
- Maletić E., Karoglan Kontić J., Pejić I., Preiner D., Zdunić G., Bubola M., Stupić D., Andabaka Ž., Marković Z., Šimon S., Žulj Mihaljević M., Ilijaš I., Marković D. (2015). Najmanje zabrinjavajuće sorte – *Malvazija istarska*. U: *Zelena knjiga:Hrvatske izvorene sorte vinove loze*, Državni Zavod za Zaštitu Prirode; str.312-314
- Marchal A., Marullo P., Moine V., Dubourdieu D. (2011). Influence of Yeast Macromolecules on Sweetness in Dry Wines: Role of the *Saccharomyces cerevisiae* Protein Hsp12. *J Agric Food Chem* 59 (5): 2004–2010. doi:10.1021/jf103710x
- Mark L., Nikfardjam M.S.P., Avar P., Ohmacht R. (2005). A Validated HPLC Method for the Quantitative Analysis of Trans-Resveratrol and Trans-Piceid in Hungarian Wines. *Journal of Chromatographic Science* 43 (9): 445–449. doi:10.1093/chromsci/43.9.445
- Mateo J.J., Jiménez M. (2000). Monoterpenes in grape juice and wines. *Journal of Chromatography A* 881 (1): 557–567. doi:10.1016/S0021-9673(99)01342-4
- Mazor Jolić S., Radojčić Redovniković I., Marković K., Ivanec Šipušić Đ., Delonga K. (2011). Changes of phenolic compounds and antioxidant capacity in cocoa beans processing. *International Journal of Food Science & Technology* 46 (9): 1793–1800. doi:10.1111/j.1365-2621.2011.02670.x
- Maqbool M.A., Aslam M., Akbar W., Iqbal Z. (2018). Biological importance of vitamins for human health: A review. *Journal of Agriculture and Basic Science* 2 (3):50-58.
- Mendes-Pinto M.M. (2009). Carotenoid breakdown products—the—norisoprenoids—in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics, Recent Achievements of Carotenoid Science and Technology* 483 (2): 236–245. doi:10.1016/j.abb.2009.01.008
- Milat A.M., Boban M., Teissedre P.-L., Šešelja-Perišin A., Jurić D., Skroza D., Generalić-Mekinić I., Ljubenkov I., Volarević J., Rasines-Perea Z., Jourdes M., Mudnić I. (2019). Effects of oxidation and browning of macerated white wine on its antioxidant and direct vasodilatory activity. *Journal of Functional Foods* 59: 138–147. doi:10.1016/j.jff.2019.05.025
- Minussi R.C., Rossi M., Bologna L., Cordi L., Rotilio D., Pastore G.M., Durán N. (2003). Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. *Food Chemistry* 82 (3): 409–416. doi:10.1016/S0308-8146(02)00590-3
- Mitić M.N., Obradović M.V., Grahovac Z.B., Pavlović A.N. (2010). Antioxidant capacities and phenolic levels of different varieties of Serbian white wines. *Molecules* 15 (3): 2016–2027. doi:10.3390/molecules15032016
- Morata A., Escott C., Bañuelos M.A., Loira I., del Fresno J.M., González C., Suárez-Lepe J.A. (2020). Contribution of Non-Saccharomyces Yeasts to Wine Freshness. A Review. *Biomolecules* 10 (1): 34. doi:10.3390/biom10010034
- Moreno P., Salvadó V. (2000). Determination of eight water- and fat-soluble vitamins in multi-vitamin pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 870 (1–2): 207–215. doi:10.1016/s0021-9673(99)01021-3
- Moyano L., Zea L., Moreno J., Medina M. (2002). Analytical Study of Aromatic Series in Sherry Wines Subjected to Biological Aging. *J Agric Food Chem* 50 (25): 7356–7361. doi:10.1021/jf020645d
- Mozetič B., Tomažič I., Škvarč A., Trebše P. (2006). Determination of Polyphenols in White Grape Berries cv. Rebula. *Acta Chim Slov* 53: 58–64

- Nakamura S., Crowell E.A., Ough C.S., Totsuka A. (1988). Quantitative Analysis of γ -Nonalactone in Wines and Its Threshold Determination. *Journal of Food Science* 53 (4): 1243–1244. doi:10.1111/j.1365-2621.1988.tb13578.x
- Naranjo A., Martínez-Lapuente L., Ayestarán B., Guadalupe Z., Pérez I., Canals C., Adell E. (2021). Aromatic and Sensory Characterization of Maturana Blanca Wines Made with Different Technologies. *Beverages* 7 (1): 10. doi:10.3390/beverages7010010
- Nijveldt R.J., van Nood E., van Hoorn D.E., Boelens P.G., van Norren K., van Leeuwen P.A. (2001). Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *The American Journal of Clinical Nutrition* 74 (4): 418–425. doi:10.1093/ajcn/74.4.418
- Noguerol-Pato R., González-Álvarez M., González-Barreiro C., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J. (2013). Evolution of the aromatic profile in Garnacha Tintorera grapes during raisining and comparison with that of the naturally sweet wine obtained. *Food Chemistry* 139 (1): 1052–1061. doi:10.1016/j.foodchem.2012.12.048
- OIV. (2020a). White wine with maceration | OIV. Dostupno na: <https://www.oiv.int/standards/white-wine-with-maceration> [Pristupljeno 31.01.2024.]
- OIV. (2020b). Compendium of International Methods of Analysis of Wines and Musts. Edition 2020 volume 1. oiv.int. Dostupno na: <http://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/methods-of-analysis/compendium-of-international-methods-of-analysis-of-wines-and-musts> [Pristupljeno 29.04. 2022.]
- OIV. (2019). Maximum acceptable limits | OIV. Dostupno na: <https://www.oiv.int/standards/international-code-of-oenological-practices/annexes/maximum-acceptable-limits> [Pristupljeno 30.01.2024.]
- OIV. (2009). OIV, 2009. Resolution 332a/2009. OIV Standard for International Wine and Spirituous Beverages of Vitivinicultural Origin Competitions. Retrieved November 3, 2021 from:. International Organisation of Vine and Wine, Paris, France
- Olejar K.J., Fedrizzi B., Kilmartin P.A. (2016). Enhancement of Chardonnay antioxidant activity and sensory perception through maceration technique. *LWT - Food Science and Technology* 65: 152–157. doi:10.1016/j.lwt.2015.08.001
- Olejar K.J., Fedrizzi B., Kilmartin P.A. (2015). Antioxidant activity and phenolic profiles of Sauvignon Blanc wines made by various maceration techniques. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 21 (1): 57–68. doi:<https://doi.org/10.1111/ajgw.12119>
- Orbanić F., Rossi S., Bestulić E., Budić-Leto I., Kovačević Ganić K., Horvat I., Plavša T., Bubola M., Lukić I., Jeromel A., Radeka S. (2023). Applying Different Vinification Techniques in Teran Red Wine Production: Impact on Bioactive Compounds and Sensory Attributes. *Foods* 12 (20): 3838. doi:10.3390/foods12203838
- Paixão N., Perestrelo R., Marques J.C., Câmara J.S. (2007). Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rosé and white wines. *Food Chemistry* 105 (1): 204–214. doi:10.1016/j.foodchem.2007.04.017
- Palomo E.S., González-Viñas M.A., Díaz-Maroto M.C., Soriano-Pérez A., Pérez-Coello M.S. (2007). Aroma potential of Albariño wines and effect of skin-contact treatment. *Food Chemistry* 103 (2): 631–640. doi:10.1016/j.foodchem.2006.08.033
- Palomo E.S., Pérez-Coello M.S., Díaz-Maroto M.C., González Viñas M.A., Cabezudo M.D. (2006). Contribution of free and glycosidically-bound volatile compounds to the aroma of muscat “a petit grains” wines and effect of skin contact. *Food Chemistry* 95 (2): 279–289. doi:10.1016/j.foodchem.2005.01.012

- Pati S., Crupi P., Benucci I., Antonacci D., Di Luccia A., Esti M. (2014). HPLC-DAD-MS/MS characterization of phenolic compounds in white wine stored without added sulfite. *Food Research International* 66: 207–215. doi:10.1016/j.foodres.2014.09.017
- Pérez Olivero S.J., Pérez Trujillo J.P. (2011). A new method for the determination of short-chain fatty acids from the aliphatic series in wines by headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–ion trap mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 696 (1–2): 59–66. doi:10.1016/j.aca.2011.03.063
- Pérez-Porras P., Bautista-Ortí A.B., Jurado R., Gómez-Plaza E. (2021). Using high-power ultrasounds in red winemaking: Effect of operating conditions on wine physico-chemical and chromatic characteristics. *LWT* 138: 110645. doi:10.1016/j.lwt.2020.110645
- Pérez-Trujillo J.P., Hernández Z., López-Bellido F.J., Hermosín-Gutiérrez I. (2011). Characteristic Phenolic Composition of Single-Cultivar Red Wines of the Canary Islands (Spain). *J Agric Food Chem* 59 (11): 6150–6164. doi:10.1021/fd200881s
- Petravić-Tominac V., Mujadžić S., Zechner-Krpan V., August H., Velić D., Velić N. (2017). Odabrani biotehnološki čimbenici koji utječu na alkoholnu fermentaciju pri proizvodnji vina. *Biotechnology And Nutrition* 12 (3–4): 100–106
- Piotrowska H., Kucinska M., Murias M. (2012). Biological activity of piceatannol: Leaving the shadow of resveratrol. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 750 (1): 60–82. doi:10.1016/j.mrrev.2011.11.001
- Pittari E., Moio L., Piombino P. (2021). Interactions between Polyphenols and Volatile Compounds in Wine: A Literature Review on Physicochemical and Sensory Insights. *Applied Sciences* 11 (3): 1157. doi:10.3390/app11031157
- Pohl P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26 (9): 941–949. doi:10.1016/j.trac.2007.07.005
- Pozo-Bayón M.Á., Hernández M.T., Martín-Álvarez P.J., Polo M.C. (2003). Study of Low Molecular Weight Phenolic Compounds during the Aging of Sparkling Wines Manufactured with Red and White Grape Varieties. *J Agric Food Chem* 51 (7): 2089–2095. doi:10.1021/fd021017z
- Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. (2008). Narodne novine - Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, NN 154/2008 Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_12_154_4198.html [Pristupljeno 02.02.2024.]
- Pravilnik o vinarstvu. (2022a). Narodne novine - Pravilnik o vinarstvu, NN81/2022 Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022_07_81_1183.html [Pristupljeno 31.01.2024.]
- Pravilnik o vinarstvu. (2022b). Narodne novine - Pravilnik o vinarstvu, Članak 33., NN81/2022 Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022_07_81_1183.html [Pristupljeno 31.01.2024.]
- Prezioso I., Fioschi G., Rustioni L., Mascellani M., Natrella G., Venerito P., Gambacorta G., Paradiso V.M. (2024). Influence of prolonged maceration on phenolic compounds, volatile profile and sensory properties of wines from Minutolo and Verdeca, two Apulian white grape varieties. *LWT* 192: 115698. doi:10.1016/j.lwt.2023.115698
- Prusova B., Humaj J., Sochor J., Baron M. (2022). Formation, Losses, Preservation and Recovery of Aroma Compounds in the Winemaking Process. *Fermentation* 8 (3): 93. doi:10.3390/fermentation8030093

- Pugazhendhi D., Pope G.S., Darbre P.D. (2005). Oestrogenic activity of p-hydroxybenzoic acid (common metabolite of paraben esters) and methylparaben in human breast cancer cell lines. *J Appl Toxicol* 25 (4): 301–309. doi:10.1002/jat.1066
- Puhelek I. (2016). Sastav aromatskih spojeva, aminokiselina i organskih kiselina u vinima klonskih kandidata kultivara Kraljevina. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
- Radeka S., Herjavec S., Peršurić Đ., Lukić I., Sladonja B. (2008). Effect of Different Maceration Treatments on Free and Bound Varietal Aroma Compounds in Wine of *Vitis vinifera* L. cv. Malvazija istarska bijela. *Food Technology and Biotechnology* 46 (1): 86–92
- Radeka S., Lukić I., Peršurić Đ. (2012). Influence of Different Maceration Treatments on the Aroma Profile of Rosé and Red Wines from Croatian Aromatic cv. Muškat ruža porečki (*Vitis vinifera* L.). *Food Technology and Biotechnology* 50 (4): 442–453
- Radeka S., Rossi S., Bestulić E., Budić-Leto I., Kovačević Ganić K., Horvat I., Lukić I., Orbanic F., Zaninović Jurjević T., Dvornik Š. (2022). Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of Red and White Wines Produced from Autochthonous Croatian Varieties: Effect of Moderate Consumption on Human Health. *Foods* 11 (12): 1804. doi:10.3390/foods11121804
- Rakonczás N., Andrásí D., Murányi Z. (2015). Maceration affects mineral composition and pH of wines. *International Journal of Horticultural Science* 21 (3–4): 25–29. doi:10.31421/IJHS/21/3-4./1163
- Rentzsch M., Wilkens A., Winterhalter P. (2009). Non-flavonoid Phenolic Compounds. U: *Wine Chemistry and Biochemistry* (Moreno-Arribas M.V., Polo M.C., eds), Springer, New York, NY, str. 509–527. doi:10.1007/978-0-387-74118-5_23
- Ribéreau-Gayon P. (2006a). Dry Extract and Minerals. U: *Handbook of Enology*, John Wiley & Sons, Ltd, str. 91–108. doi:10.1002/0470010398.ch4
- Ribéreau-Gayon P. (2006b). Varietal Aroma. U: *Handbook of Enology*, John Wiley & Sons, Ltd, str. 205–230. doi:10.1002/0470010398.ch7
- Ribéreau-Gayon P. (2006c). Alcohols and Other Volatile Compounds. U: *Handbook of Enology*, John Wiley & Sons, Ltd, str. 51–64. doi:10.1002/0470010398.ch2
- Ribéreau-Gayon. (2006d). Phenolic Compounds. U: *Handbook of Enology*, John Wiley & Sons, Ltd, str. 141–203. doi:10.1002/0470010398.ch6
- Ribéreau-Gayon P. (2005a). Conditions of Yeast Development. U: *Handbook of Enology: The Microbiology of Wine and Vinifications* (Drugo izdanje), John Wiley & Sons, Ltd, str. 79–113. doi:10.1002/0470010363.ch3
- Ribéreau-Gayon P. (2005b). Products and Methods Complementing the Effect of Sulfur Dioxide. U: *Handbook of Enology: The Microbiology of Wine and Vinifications* (Drugo izdanje), John Wiley & Sons, Ltd, str. 223–240. doi:10.1002/0470010363.ch9
- Ricardo-da-Silva J.M., Cheynier V., Samsom A., Bourzeix M. (1993). Effect of Pomace Contact, Carbonic Maceration, and Hyperoxidation on the Procyanidin Composition of Grenache blanc Wines. *Am J Enol Vitic* 44 (2): 168–172. doi:10.5344/ajev.1993.44.2.168
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine* 20 (7): 933–956. doi:10.1016/0891-5849(95)02227-9

- Riganakos K.A., Veltsistas P.G. (2003). Comparative spectrophotometric determination of the total iron content in various white and red Greek wines. *Food Chemistry* 82 (4): 637–643. doi:10.1016/S0308-8146(03)00120-1
- Robinson A. I., Adams D. o., Boss P. k., Heymann H., Solomon P. s., Trengove R. d. (2011). The relationship between sensory attributes and wine composition for Australian Cabernet Sauvignon wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 17 (3): 327–340. doi:10.1111/j.1755-0238.2011.00155.x
- Robinson A.L., Boss P.K., Solomon P.S., Trengove R.D., Heymann H., Ebeler S.E. (2014). Origins of Grape and Wine Aroma. Part 1. Chemical Components and Viticultural Impacts. *Am J Enol Vitic* 65 (1): 1–24. doi:10.5344/ajev.2013.12070
- Rocha S.M., Rodrigues F., Coutinho P., Delgadillo I., Coimbra M.A. (2004). Volatile composition of Baga red wine: Assessment of the identification of the would-be impact odourants. *Analytica Chimica Acta*, Papers presented at the 3rd Symposium In Vino Analytica Scientia Aveiro, Portugal, 10-12 July 2003 513 (1): 257–262. doi:10.1016/j.aca.2003.10.009
- Rodríguez-Bencomo J.J., Méndez-Siverio J.J., Pérez-Trujillo J.P., Cacho J. (2008). Effect of skin contact on bound aroma and free volatiles of Listán blanco wine. *Food Chemistry* 110 (1): 214–225. doi:10.1016/j.foodchem.2008.01.037
- Roldán A.M., Sánchez-García F., Pérez-Rodríguez L., Palacios V.M. (2021). Influence of Different Vinification Techniques on Volatile Compounds and the Aromatic Profile of Palomino Fino Wines. *Foods* 10 (2): 453. doi:10.3390/foods10020453
- Romanet R., Coelho C., Liu Y., Bahut F., Ballester J., Nikolantonaki M., Gougeon R.D. (2019). The Antioxidant Potential of White Wines Relies on the Chemistry of Sulfur-Containing Compounds: An Optimized DPPH Assay. *Molecules* 24 (7): 1353. doi:10.3390/molecules24071353
- Romero-Pérez A.I., Lamuela-Raventós R.M., Waterhouse A.L., de la Torre-Boronat M.C. (1996). Levels of cis- and trans-Resveratrol and Their Glucosides in White and Rosé *Vitis vinifera* Wines from Spain. *J Agric Food Chem* 44 (8): 2124–2128. doi:10.1021/jf9507654
- Rossi S., Bestulić E., Horvat I., Plavša T., Lukić I., Bubola M., Ganić K.K., Ćurko N., Jagatić Korenika A.-M., Radeka S. (2022). Comparison of different winemaking processes for improvement of phenolic composition, macro- and microelemental content, and taste sensory attributes of Teran (*Vitis vinifera* L.) red wines. *LWT* 154: 112619. doi:10.1016/j.lwt.2021.112619
- Ruiz J., Kiene F., Belda I., Fracassetti D., Marquina D., Navascués E., Calderón F., Benito A., Rauhut D., Santos A., Benito S. (2019). Effects on varietal aromas during wine making: a review of the impact of varietal aromas on the flavor of wine. *Appl Microbiol Biotechnol* 103 (18): 7425–7450. doi:10.1007/s00253-019-10008-9
- Ružić I., Škerget M., Knez Ž., Runje M. (2011). Phenolic content and antioxidant potential of macerated white wines. *European Food Research and Technology* 233 (3): 465. doi:10.1007/s00217-011-1535-4
- Sánchez-Córdoba C., Durán-Guerrero E., Castro R. (2021). Olfactometric and sensory evaluation of red wines subjected to ultrasound or microwaves during their maceration or ageing stages. *LWT* 144: 111228. doi:10.1016/j.lwt.2021.111228
- Sancho-Galán P., Amores-Arrocha A., Jiménez-Cantizano A., Palacios V. (2021). Influence of the Presence of Grape Skins during White Wine Alcoholic Fermentation. *Agronomy* 11 (3): 452. doi:10.3390/agronomy11030452

- Schmidt J.O., Noble A.C. (1983). Investigation of the Effect of Skin Contact Time on Wine Flavor. *Am J Enol Vitic* 34 (3): 135–138. doi:10.5344/ajev.1983.34.3.135
- Selli S., Cabaroglu T., Canbas A., Erten H., Nurgel C. (2003). Effect of skin contact on the aroma composition of the musts of *Vitis vinifera* L. cv. Muscat of Bornova and Narince grown in Turkey. *Food Chemistry* 81 (3): 341–347. doi:10.1016/S0308-8146(02)00428-4
- Selli S., Canbas A., Cabaroglu T., Erten H., Günata Z. (2006). Aroma components of cv. Muscat of Bornova wines and influence of skin contact treatment. *Food Chemistry* 94 (3): 319–326. doi:10.1016/j.foodchem.2004.11.019
- Şener H. (2018). Effect of Temperature and Duration of Maceration on Colour and Sensory Properties of Red Wine: A Review. *South African Journal of Enology and Viticulture* 39 (2): 1–8. doi:10.21548/39-2-3160
- Shahidi F., Ho C.-T., Chuyen N.V. (eds). (1998). *Process-Induced Chemical Changes in Food, Advances in Experimental Medicine and Biology*. Springer US. doi:10.1007/978-1-4899-1925-0
- Shimizu H., Akamatsu F., Kamada A., Koyama K., Iwashita K., Goto-Yamamoto N. (2020). Variation in the mineral composition of wine produced using different winemaking techniques. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 130 (2): 166–172. doi:10.1016/j.jbiosc.2020.03.012
- Singleton V.L., Rossi J.A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdc-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am J Enol Vitic* 16 (3): 144–158
- Slaghenaufi D., Ugliano M. (2018). Norisoprenoids, Sesquiterpenes and Terpenoids Content of Valpolicella Wines During Aging: Investigating Aroma Potential in Relationship to Evolution of Tobacco and Balsamic Aroma in Aged Wine. *Frontiers in Chemistry* 6:66 doi.org/10.3389/fchem.2018.00066
- Sokolowsky M., Rosenberger A., Fischer U. (2015). Sensory impact of skin contact on white wines characterized by descriptive analysis, time–intensity analysis and temporal dominance of sensations analysis. *Food Quality and Preference* 39: 285–297. doi:10.1016/j.foodqual.2014.07.002
- Soto Vázquez E., Rio Segade S., Fernández Gomez E. (2013). Incidence of the Winemaking Technique on Metal Content and Phenolic Composition of Red Wines. *International Journal of Food Properties* 16 (3): 622–633. doi:10.1080/10942912.2011.558228
- Sousa E.C., Uchôa-Thomaz A.M.A., Carioca J.O.B., Morais S.M. de, Lima A. de, Martins C.G., Alexandrino C.D., Ferreira P.A.T., Rodrigues A.L.M., Rodrigues S.P., Silva J. do N., Rodrigues L.L. (2014). Chemical composition and bioactive compounds of grape pomace (*Vitis vinifera* L.), Benitaka variety, grown in the semiarid region of Northeast Brazil. *Food Sci Technol* 34: 135–142. doi:10.1590/S0101-20612014000100020
- Staver M., Damijanić K., Jerman T. (2013). Ocjenja senzornih karakteristika vina malvazije istarske (*Vitis vinifera* L.). *Zbornik Veleučilišta u Rijeci* 1 (1): 337–350
- Styger G., Prior B., Bauer F.F. (2011). Wine flavor and aroma. *J Ind Microbiol Biotechnol* 38 (9): 1145. doi:10.1007/s10295-011-1018-4
- Sumby K.M., Grbin P.R., Jiranek V. (2010). Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. *Food Chemistry* 121 (1): 1–16. doi:10.1016/j.foodchem.2009.12.004

- Sun B., Ribes A.M., Leandro M.C., Belchior A.P., Spranger M.I. (2006). Stilbenes: Quantitative extraction from grape skins, contribution of grape solids to wine and variation during wine maturation. *Analytica Chimica Acta*, Papers presented at the 4th Symposium In Vino Analytica Scientia 563 (1): 382–390. doi:10.1016/j.aca.2005.12.002
- Suriano S., Basile T., Tarricone L., Gennaro D.D., Tamborra P. (2015). Effects of skin maceration time on the phenolic and sensory characteristics of Bombino Nero rose wines. *Italian Journal of Agronomy* 10 (1): 21–29. doi:10.4081/ija.2015.624
- Swiegers J.H., Kievit R.L., Siebert T., Lattey K.A., Bramley B.R., Francis I.L., King E.S., Pretorius I.S. (2009). The influence of yeast on the aroma of Sauvignon Blanc wine. *Food Microbiology* 26 (2): 204–211. doi:10.1016/j.fm.2008.08.004
- Šulc M., Lachman J., Hejtmánková A., Orsák M. (2005). Relationship between antiradical activity, polyphenolic antioxidants and free trans-resveratrol in grapes (*Vitis vinifera* L.). *Horticultural Science* 32 (4): 154–162. doi:10.17221/3782-HORTSCI
- Tariba B. (2011). Metals in Wine—Impact on Wine Quality and Health Outcomes. *Biol Trace Elem Res* 144 (1): 143–156. doi:10.1007/s12011-011-9052-7
- Taylor V.F., Longerich H.P., Greenough J.D. (2003). Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Multivariate Statistics. *J Agric Food Chem* 51 (4): 856–860. doi:10.1021/jf025761v
- Teixeira A., Eiras-Dias J., Castellarin S.D., Gerós H. (2013). Berry phenolics of grapevine under challenging environments. *Int J Mol Sci* 14 (9): 18711–18739. doi:10.3390/ijms140918711
- Tkacz K., Wojdylo A., Nowicka P., Turkiewicz I., Golis T. (2019). Characterization in vitro potency of biological active fractions of seeds, skins and flesh from selected *Vitis vinifera* L. cultivars and interspecific hybrids. *Journal of Functional Foods* 56: 353–363. doi:10.1016/j.jff.2019.03.029
- Torrens J., Riu-Aumatell M., Vichi S., López-Tamames E., Buxaderas S. (2010). Assessment of Volatile and Sensory Profiles between Base and Sparkling Wines. *J Agric Food Chem* 58 (4): 2455–2461. doi:10.1021/jf9035518
- Tu Q., Liu S., Li Y., Zhang L., Wang Z., Yuan C. (2022). The effects of regions and the wine aging periods on the condensed tannin profiles and the astringency perceptions of Cabernet Sauvignon wines. *Food Chemistry*: X 15: 100409. doi:10.1016/j.fochx.2022.100409
- Ugliano M., Bartowsky E.J., McCarthy J., Moio L., Henschke P.A. (2006). Hydrolysis and Transformation of Grape Glycosidically Bound Volatile Compounds during Fermentation with Three *Saccharomyces* Yeast Strains. *J Agric Food Chem* 54 (17): 6322–6331. doi:10.1021/jf0607718
- Ugliano M., Henschke P.A. (2009). Yeasts and Wine Flavour. U: *Wine Chemistry and Biochemistry* (Moreno-Arribas M.V., Polo M.C., eds), Springer, New York, NY, str. 313–392. doi:10.1007/978-0-387-74118-5_17
- Uredba komisije 606/2009. (2009). Commission Regulation (EC) No 606/2009 of 10 July 2009 laying down certain detailed rules for implementing Council Regulation (EC) No 479/2008 as regards the categories of grapevine products, oenological practices and the applicable restrictions, 606/2009. Dostupno na: <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/606/oj/eng> [Pristupljeno 30.06.2023.]
- Valero E., Millán C., Ortega J.M. (2001). Influence of pre-fermentative treatment on the fatty acid content of *Saccharomyces cerevisiae* (M330-9) during alcoholic fermentation of

- grape must. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 91 (2): 117–122. doi:10.1016/S1389-1723(01)80052-9
- Vazquez R., Rotival R., Calvez S., Le Hoang M.-D., Graffard H., Guyon F., Do B. (2009). Stability Indicating Assay Method on Vitamins: Application to their Stability Study in Parenteral Nutrition Admixtures. *Chroma* 69 (7): 629–635. doi:10.1365/s10337-009-0979-1
- Velić D., Velić N., Amidžić Klarić D., Klarić I., Petravić Tominac V., Košmerl T., Vidrih R. (2018). The production of fruit wines – a review. *Croatian journal of food science and technology* 10 (2): 279–290. doi:10.17508/CJFST.2018.10.2.19
- Véstia J., Barroso J.M., Ferreira H., Gaspar L., Rato A.E. (2019). Predicting calcium in grape must and base wine by FT-NIR spectroscopy. *Food Chemistry* 276: 71–76. doi:10.1016/j.foodchem.2018.09.116
- Vidal S., Francis L., Williams P., Kwiatkowski M., Gawel R., Cheynier V., Waters E. (2004). The mouth-feel properties of polysaccharides and anthocyanins in a wine like medium. *Food Chemistry* 85 (4): 519–525. doi:10.1016/S0308-8146(03)00084-0
- Visioli F., Panaite S.-A., Tomé-Carneiro J. (2020). Wine's Phenolic Compounds and Health: A Pythagorean View. *Molecules* 25 (18): 4105. doi:10.3390/molecules25184105
- Vladei N. (2020). Influence of maceration duration on Viorica wines quality. *Journal of Engineering Science XXVII* (1): 99–106. doi:10.5281/zenodo.3713374
- Vrček I.V., Bojić M., Žuntar I., Mendaš G., Medić-Šarić M. (2011). Phenol content, antioxidant activity and metal composition of Croatian wines deriving from organically and conventionally grown grapes. *Food Chemistry* 124 (1): 354–361. doi:10.1016/j.foodchem.2010.05.118
- Wang J., Huo S., Zhang Y., Liu Y., Fan W. (2016). Impact of various maceration techniques on the phenolic and volatile composition of Chenin Blanc wines. *International Journal of Food Science & Technology* 51 (11): 2360–2366. doi:<https://doi.org/10.1111/ijfs.13215>
- Waterhouse A.L. (2002). Wine Phenolics. *Annals of the New York Academy of Sciences* 957 (1): 21–36. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2002.tb02903.x>
- Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. (2016a). Grape Must Composition Overview. U: Understanding Wine Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, str. 172–178. doi:10.1002/9781118730720.ch20
- Waterhouse A.L., Sacks G.L., Jeffery D.W. (2016b). Higher Alcohols. U: Understanding Wine Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, str. 51–56. doi:10.1002/9781118730720.ch6
- Wimalasiri P.M., Zhan J., Tian B. (2022). Characterisation of Tannin and Aroma Profiles of Pinot Noir Wines Made with or without Grape Pomace. *Fermentation* 8 (12): 718. doi:10.3390/fermentation8120718
- Xanthopoulou M.N., Fragopoulou E., Kalathara K., Nomikos T., Karantonis H.C., Antonopoulou S. (2010). Antioxidant and anti-inflammatory activity of red and white wine extracts. *Food Chemistry* 120 (3): 665–672. doi:10.1016/j.foodchem.2009.10.058
- Yang J., Xiao Y.-Y. (2013). Grape Phytochemicals and Associated Health Benefits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 53 (11): 1202–1225. doi:10.1080/10408398.2012.692408
- Yanniotis S., Kotseridis G., Orfanidou A., Petraki A. (2007). Effect of ethanol, dry extract and glycerol on the viscosity of wine. *Journal of Food Engineering* 81 (2): 399–403. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.11.014

- Yilmaztekin M., Kocabey N., Hayaloglu A.A. (2015). Effect of maceration time on free and bound volatiles of red wines from cv. Karaoğlan (*Vitis vinifera L.*) grapes grown in Arapgir, Turkey. *J Food Sci* 80 (3): C556-563. doi:10.1111/1750-3841.12767
- Yu S.-H., Hsieh H.-Y., Pang J.-C., Tang D.-W., Shih C.-M., Tsai M.-L., Tsai Y.-C., Mi F.-L. (2013). Active films from water-soluble chitosan/cellulose composites incorporating releasable caffeic acid for inhibition of lipid oxidation in fish oil emulsions. *Food Hydrocolloids* 32 (1): 9–19. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.11.036
- Zakon o vinu NN 32/2019. (2019). Zakon o vinu NN 32/2019, NN 32/2019 Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_03_32_641.html. [Pristupljeno 30.01.2024.]
- Zamora F. (2009). Biochemistry of Alcoholic Fermentation. U: *Wine Chemistry and Biochemistry* (Moreno-Arribas M.V., Polo M.C., eds), Springer, New York, NY, str. 3–26. doi:10.1007/978-0-387-74118-5_1
- Zamora M.C., Goldner M.C., Galmarini M.V. (2006). Sourness–Sweetness Interactions in Different Media: White Wine, Ethanol and Water*. *Journal of Sensory Studies* 21 (6): 601–611. doi:10.1111/j.1745-459X.2006.00085.x
- Zhang S., Petersen M., Liu J., Toldam-Andersen T. (2015). Influence of Pre-Fermentation Treatments on Wine Volatile and Sensory Profile of the New Disease Tolerant Cultivar Solaris. *Molecules* 20 (12): 21609–21625. doi:10.3390/molecules201219791
- Zhao X., Duan C.-Q., Li S.-Y., Zhang X.-K., Zhai H.-Y., He F., Zhao Y.-P. (2023). Non-enzymatic browning of wine induced by monomeric flavan-3-ols: A review. *Food Chemistry* 425: 136420. doi:10.1016/j.foodchem.2023.136420
- Zhu X., Yang X. s., Mao Y. l., Zhao D. d., Li Y. c. (2022). Influence of *Saccharomyces cerevisiae* autochthonous MQ3 strain on terpenes during the alcoholic fermentation of Chardonnay dry white wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 28 (1): 41–49. doi:10.1111/ajgw.12510

8. ŽIVOTOPIS

Ena Bestulić rođena je 3. ožujka 1994. godine u Puli. Srednjoškolsko obrazovanje stekla je u općoj gimnaziji u Puli. Godine 2012. upisuje sveučilišni preddiplomski studij Agroekologije na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a 2015. godine na istom fakultetu upisuje diplomički studij Hortikulture, usmjerenja Vinogradarstvo i vinarstvo. Dobitnica je stipendije za izvrsnost dodijeljene od strane Zaklade „Miljenko Grgić“ koja djeluje okviru Hrvatske školske zakla (Croatian Scholarship Fund - CSF) čime joj je omogućen boravak u Kaliforniji u svrhu obavljanja stručne prakse u vinariji „La Crema“ 2017. godine. Diplomički studij završava 2018. godine s pohvalom (*Cum Laude*) i stječe akademski naziv magistre inženjerke hortikulture (mag.ing.agr.)

Nakon završenog studija zapošjava se kao pomoći enolog u vinariji Medea u Vodnjanu u trajanju od jedne godine. Od srpnja 2020. godine zaposlena je u svojstvu asistentice/doktorandice na Institutu za poljoprivredu i turizam u Poreču u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) „Projekt razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti“. Sveučilišni poslijediplomski doktorski studij Poljoprivredne znanosti na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2020. godine te započinje s provedbom istraživanja za doktorski rad u sklopu projekta VINUM SANUM – "Utjecaj različitih vinifikacijskih tehnologija na kvalitativna svojstva vina od autohtonih hrvatskih sorti: uloga vina u ljudskoj prehrani".

Kao autorica i koautorica objavila je ukupno sedam a1 radova u znanstvenim časopisima (pet u Q1/Q2 kategoriji), četiri a3 rada u zbornicima radova sa skupova te 11 sažetaka u zbornicima sažetaka sa skupova. Usavršavala se u području instrumentalnih analiza (tekućinska i plinska kromatografija) na seminarima i radionicama (Restek i Waters seminari, radionica u BIOCentru, Shimadzu trening). Aktivno sudjeluje u radu Povjerenstva za senzorno ocjenjivanje vina Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču vina te je imenovana analitičarkom za metode kemijske analize u akreditiranom Vinarskom laboratoriju Instituta za poljoprivredu i turizam. Sudjelovala je na tri međunarodne znanstvene konferencije u Hrvatskoj (Simpozij agronoma u Vodicama 2021. i 2022. godine i 10. Međunarodni kongres prehrabnenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista u Zagrebu 2022. godine) te dvije inozemne (In Vino Analytica Scientia u Njemačkoj 2022. godine i OIV u Meksiku 2022. godine). Na temelju izvrsnosti u studiju i uspješnog znanstveno-istraživačkog rada, 2023. godine dodijeljena joj je stipendija u vidu oslobađanja od troška školarine treće godine doktorskog studija.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Radovi u časopisima

1. Radeka, Sanja ; **Bestulić, Ena** ; Rossi, Sara ; Orbanić, Fumica ; Bubola, Marijan ; Plavša, Tomislav ; Lukić, Igor ; Jeromel, Ana: *Effect of Different Vinification Techniques on the Concentration of Volatile Aroma Compounds and Sensory Profile of Malvazija Istarska Wines// Fermentation* (MDPI), 9 (2023) 7; 676, 17. 10.3390/fermentation9070676.
2. Marijan Bubola; Sara Rossi; Kálmán Zoltán Váczy; Ádám István Hegyi; Martina Peršić; Goran Zdunić; **Ena Bestulić**; Fumica Orbanić; Zsolt Zsofi; Sanja Radeka: *Modification of Cv. Merlot Berry Composition and Wine Sensory Characteristics by Different Leaf Area to Fruit Ratios// Applied Sciences* (MDPI), (2023), 13(9), 5465.

3. Ilak Peršurić, Anita Silvana ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Radeka, Sanja: *Perceptions of wine health benefits and effects of wine consumption on well-being// Ekonomika poljoprivrede = Economics of agriculture, LXX (2023) I* ; str. 145-169 . 10.59267/ekoPolj2301145S.
4. Bubola, Marijan ; Persic, Martina ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Zdunić, Goran ; Plavša, Tomislav ; Radeka, Sanja: *Severe Shoot Trimming and Crop Size as Tools to Modulate Cv. Merlot Berry Composition// Plants (MDPI)*, 11 (2022) 24 ; 3571, 16. 10.3390/plants11243571.
5. Radeka, Sanja ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Budić- Leto, Irena ; Kovačević Ganić, Karin ; Horvat, Ivana ; Lukić, Igor ; Orbanić, Fumica ; Zaninović Jurjević, Teodora ; Dvornik, Štefica: *Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of Red and White Wines Produced from Autochthonous Croatian Varieties: Effect of Moderate Consumption on Human Health// Foods (MDPI)*, 11 (2022) 12 ; 1804, 23 . 10.3390/foods11121804.
6. **Bestulić, Ena** ; Rossi, Sara ; Plavša, Tomislav ; Horvat, Ivana ; Lukić, Igor ; Bubola, Marijan ; Ilak Peršurić, Anita Silvana ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: *Comparison of different maceration and non-maceration treatments for enhancement of phenolic composition, colour intensity, and taste attributes of Malvazija istarska (Vitis vinifera L.) white wines// Journal of Food Composition and Analysis (JFCA)*, 109 (2022) 104472, 11 . 10.1016/j.jfca.2022.104472.
7. Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Horvat, Ivana ; Plavša, Tomislav ; Lukić, Igor ; Bubola, Marijan ; Kovačević Ganić, Karin ; Čurko, Natka ; Jagatić Korenika, Ana- Marija ; Radeka, Sanja: *Comparison of different winemaking processes for improvement of phenolic composition, macro- and microelemental content, and taste sensory attributes of Teran (Vitis vinifera L.) red wines// Lebensmittel-wissenschaft und- Technologie (LWT)- Food Science and Technology*, 154 (2022) 112619 ; str. 1-10 . 10.1016/j.lwt.2021.112619.

Radovi u zbornicima radova sa skupova

1. **Bestulić, Ena** ; Rossi, Sara ; Plavša, Tomislav ; Kovačević Ganić, Karin ; Čurko, Natka ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: *Maceration time effect on the mineral composition of Malvazija istarska (Vitis vinifera L.) wines/ 57th Croatian & 17th International Symposium on Agriculture - SA2022*
2. Orbanić, Fumica ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Plavša, Tomislav ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: *Impact of pre-fermentative mash cooling and heating on anthocyanin concentration and color of Teran wines// 57th Croatian and 17th Internacionnal Symposium on Agriculture - PROCEEDINGS/ 2022*. str. 581-585
3. **Bestulić, Ena** ; Rossi, Sara ; Plavša, Tomislav ; Bubola, Marijan ; Ilak Peršurić, Anita Silvana ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: *Relationship between some sensory attributes and overall impression of Malvazija istarska wines produced with different vinification techniques// 56th Croatian & 16th International Symposium on Agriculture/ Rozman, Vlatka ; Antunović, Zvonko (ur.). 2021. str. 682-686.*
4. Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Plavša, Tomislav ; Bubola, Marijan ; Ilak Peršurić, Anita Silvana ; Jagatić Korenika, Ana-Marija ; Radeka, Sanja: *Relationship between some sensory attributes and overall impression of Teran wines produced with different vinification techniques// 56th Croatian & 16th International Symposium on Agriculture/ Rozman, V. ; Antunović, Z. (ur.). 2021. str. 723-727*

Sažeci u zbornicima sažetaka sa skupova

1. Orbanić, Fumica ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Kovačević Ganić, Karin ; Ćurko, Natka ; Tomašević, Marina ; Plavša, Tomislav ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: Determination of mineral composition in cv. Teran (*Vitis vinifera L.*) red wine affected by pre-fermentative mash cooling, heating, *saignée* technique and prolonged postfermentative macerations// Book of abstracts – Oeno Macrowine/ 2023. 285 str.
2. Orbanić, Fumica ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Kovačević Ganić, Karin ; Ćurko, Natka ; Tomašević, Marina ; Plavša, Tomislav ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja; Total phenolic content and antioxidant capacity of Teran red wine: influence of pre-fermentative mash procedures// Proceedings - 58th Croatian and 18th International Symposium on Agriculture/ 2023. str. 195-200
3. **Bestulić, Ena** ; Rossi, Sara ; Orbanić, Fumica ; Horvat, Ivana ; Lukić, Igor ; Plavša, Tomislav ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: *Impact of mash maceration duration and temperature on non-flavonoid phenolics in Malvazija istarska wines/* BOOK OF ABSTRACTS - 10th International Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists
4. Orbanić, Fumica ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Kovačević Ganić, Karin ; Ćurko, Natka ; Tomašević, Marina, Plavša, Tomislav ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: Impact of pre-fermentative mash cooling, heating, *saignée* technique and prolonged macerations on antioxidant capacity and total phenolic content in Teran red wine// BOOK OF ABSTRACTS, 10th International Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists/ 2022. str. 136-137
5. **Bestulić, Ena** ; Rossi, Sara ; Kovačević Ganić, Karin ; Ćurko, Natka ; Plavša, Tomislav ; Bubola, Marijan ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: *Applying different maceration treatments to increase the antioxidant capacity and vitamin content of Malvazija istarska wines/* 43rd World Congress of Vine and Wine - OIV 2022
6. Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Kovačević Ganić, Karin ; Ćurko, Natka ; Plavša, Tomislav ; Jagatić Korenika, Ana-Marija ; Radeka, Sanja: Influence of maceration duration, heat treatment, and barrel aging on mineral composition in Teran wines// 43rd World Congress of Vine and Wine - OIV 2022
7. Orbanić, Fumica ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Lukić, Marina ; Horvat, Ivana ; Ćurko, Natka ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: Phenolic profile of cold-pressed grape seed oil from Teran red grape variety (*Vitis vinifera L.*): Impact of pre-fermentative mash cooling, heating, and prolonged macerations// FOOD INDUSTRY BY-PRODUCTS ; Book of Abstracts/ 2022. str. 28-29
8. **Bestulić, Ena** ; Rossi, Sara ; Plavša, Tomislav ; Horvat, Ivana ; Lukić, Igor ; Jeromel, Ana ; Radeka, Sanja: *Influence of maceration time and temperature on some bioactive compounds in Malvazija istarska white wines/* In Vino Analytica Scientia IVAS 2022 - Book of abstracts/ 2022. str. 1-1
9. Rossi, Sara ; Dvornik, Štefica ; **Bestulić, Ena** ; Plavša, Tomislav ; Lukić, Igor ; Horvat, Ivana ; Jagatić Korenika, Ana-Marija ; Radeka, Sanja: Beneficial effects of moderate consumption of Teran red wine on blood lipid profile: a study on healthy volunteers// In Vino Analytica Scientia IVAS 2022 - Book of abstracts/ 2022. str. 1-1

10. Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Plavša, Tomislav ; Kovačević Ganić, Karin ; Ćurko, Natka ; Jagatić Korenika, Ana-Marija, Radeka, Sanja: Effect of maceration duration, heat treatment, and barrel aging on water-soluble vitamin content in Teran wines// 57th Croatian & 17th International Symposium on Agriculture / Book of abstracts/ Majić, Ivana ; Antunović, Zvonko (ur.). Grafika Osijek, 2022. str. 320-320
11. Ilak Peršurić, Anita Silvana ; Rossi, Sara ; **Bestulić, Ena** ; Radeka, Sanja: Perceptions of positive effects of Malvazija istarska moderate wine consumption on human health and psychological functioning - a preliminary study// Book of Abstracts of the 1st Conference of the EuAWE/ João, Rebelo ; Alexandre, Guedes ; Ana, Marta-Costa i sur. (ur.). UTAD, 2022. str. 184-185

9. PRILOZI

Prilog 1. Obrazac za senzorno ocjenjivanje mirnih vina - O.I.V. metoda 100 bodova

		Odlično	Vrlo dobro	Dobro	Prolazno	Loše	Primjedbe
IZGLED	Bistroća	5	4	3	2	1	
	Boja	10	8	6	4	2	
MIRIS	Čistoća	6	5	4	3	2	
	Intenzitet	8	7	6	4	2	
	Kvaliteta	16	14	12	10	8	
OKUS	Čistoća	6	5	4	3	2	
	Intenzitet	8	7	6	4	2	
	Trajinost	8	7	6	5	4	
	Kvaliteta	22	19	16	13	10	
Harmoničnost / Opći dojam		11	10	9	8	7	
Ukupno bodova							

Prilog 2. Obrazac kvantitativne deskriptivne senzorne analize za ocjenjivanje bijelih vina

karakter mirisa		intenzitet mirisa									
glavna grupa	pojedinačni miris	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
cvjetni 1-10	akacija										
	bijeli glog										
	karanfil										
	bazga										
	lipa										
	jasmin										
	jorgovan										
	ruža										
	ljubičica										
	cvijet badem										
	cvijet naranča										
	kamilica										
	ostalo										
voćni 1-10	marelica										
	breskva										
	jabuka										
	banana										
	šljiva										
	dunja										
	limun										
	kivi										
	ananas										
	papaja										
	ostalo										
suho/prosuto šeno voće 1-10	grožđice										
	smokve										
	šljive										
	marelice										
	ostalo										
orašasto voće 1-10	orah										
	lješnjak										
	badem										
	ostalo										
	karakter mirisa		intenzitet mirisa								
glavna grupa	pojedinačni miris	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
biljni	trava										
	sijeno										
	čaj										
	duhan										

1-10	suhu lišće										
	ostalo										

začinski/ aromatično bilje 1-10	vrijesak										
	lovor										
	menta										
	papar										
	anis										
	komorač										
	ostalo										

sovijnjonski (tiolni); (metokspir azinski) 1-10	marakuja										
	grejpfrut										
	dinja										
	brnistra (žutilovka)										
	paprika										
	rajčica list										
	„mačji urin“										
	ostalo										

muškatni (terpenski) 1-10	ruža										
	citrusi										
	ljiljan										
	kamfor										
	ostalo										

ostalo 1-10	tostirani kruh										
	med										
	vosak										
	maslac										
	rogač										
	crnogorična										
	smola										

svojstvo okusa	intenzitet									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
svježina										
kiselost										
tijelo/punoća										
slatkoča										
viskozitet										
gorčina										
astringentnost										

zastupljenost tanina									
kvaliteta (zreli/mek) tanina									
<i>aftertaste</i> kakvoća									
<i>aftertaste</i> intezitet									

sortna tipičnost	intenzitet									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
tipičnost mirisa										
tipičnost okusa										
opći dojam tipičnosti										

ukupan dojam vina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10